

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Daniel MAKULA

Ingenieur Chimiste I.N.S.A.

*

Première Thèse

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE
du BÉTA PHÉNOXY-PROPÉNAL

*

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Mai 1966 devant la commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

C. EYRAUD

R. GÉLIN

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Daniel MAKULA

Ingenieur Chimiste I.N.S.A.

*

Première Thèse

CONTRIBUTION à l'ÉTUDE

du BÉTA PHÉNOXY-PROPÈNAL

*

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Mai 1966 devant la commission d'Examen :

MM.	J. COLONGE	Président
	C. EYRAUD	} Membres du Jury
	R. GÉLIN	



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral

MM.	EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAUR	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire.

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C. S. U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique

MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
M.	LEMOIGNE	Botanique

Maitres de Conférences.

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint.

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif.

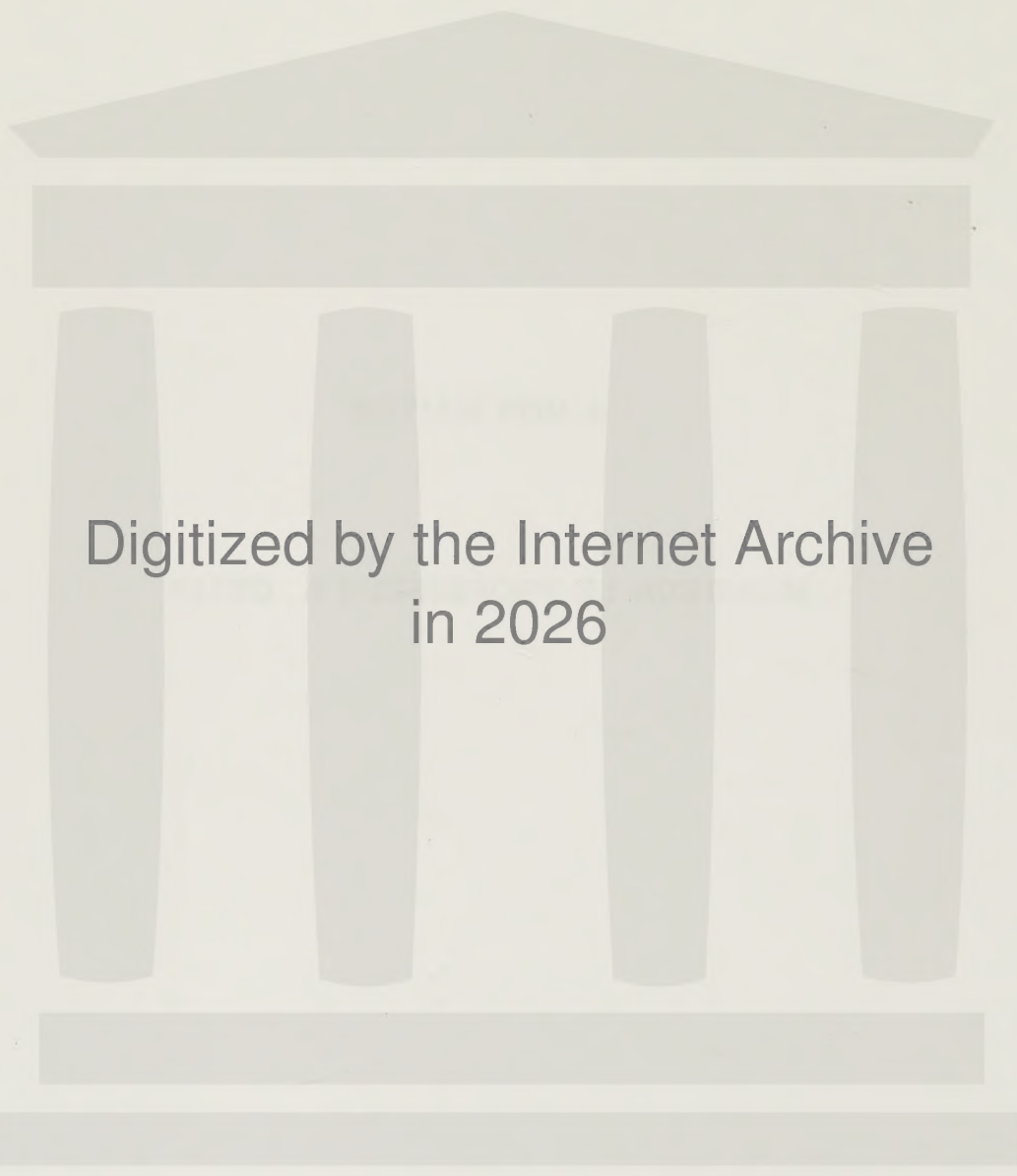
M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire.

M.	ROUX
----	------

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. GELIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0028

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1965 au laboratoire de Chimie Organique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur R. GELIN, notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre jury.

Nous remercions également Monsieur le Professeur C. EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique de l'I.N.S.A., pour avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Nos remerciements s'adressent à la Société PROGIL, et tout particulièrement à Messieurs E. DEGEORGES et P. FILLET, Directeurs du laboratoire central de Recherches, pour l'aide matérielle qui nous a permis de réaliser ce travail;

- à Monsieur M. GUYOT de la HARDROUYERE, pour la contribution qu'il a apportée à notre étude de résonnance magnétique nucléaire;

- au personnel qui a effectué l'impression de ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur J. ROBIN, pour l'accueil que nous avons trouvé dans son laboratoire de Chimie Industrielle à l'I.N.S.A., ainsi que Madame M. BREANT, Chargée de Recherches au C.N.R.S., pour ses conseils éclairés.

Nos remerciements vont aussi au personnel du laboratoire de Micro-analyse du C.N.R.S. et de la Chaire de

Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon, et tout particulièrement à Monsieur SEMET, pour sa collaboration dévouée.

Nous remercions également Mademoiselle F. CHAUDY, pour son aide précieuse.

Que tous nos camarades trouvent ici le témoignage de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Le but de notre travail est l'étude de quelques propriétés du phénoxypropénal.

- Dans une première partie, nous décrirons la synthèse du phénoxypropénal et de ses homologues par diverses méthodes.
 - Dans une seconde partie, nous décrirons quelques réactions du phénoxypropénal : hydrolyse, alcoololyse, aminolyse, action des organomagnésiens et des composés à méthylène actif.
 - Dans une troisième partie nous étudierons les propriétés électrochimiques des produits de condensation du phénoxypropénal avec les composés à méthylène actif.
-

P R E M I E R E P A R T I E

P R E P A R A T I O N D U P H E N O X Y P R O P E N A L

et de ses

H O M O L O G U E S

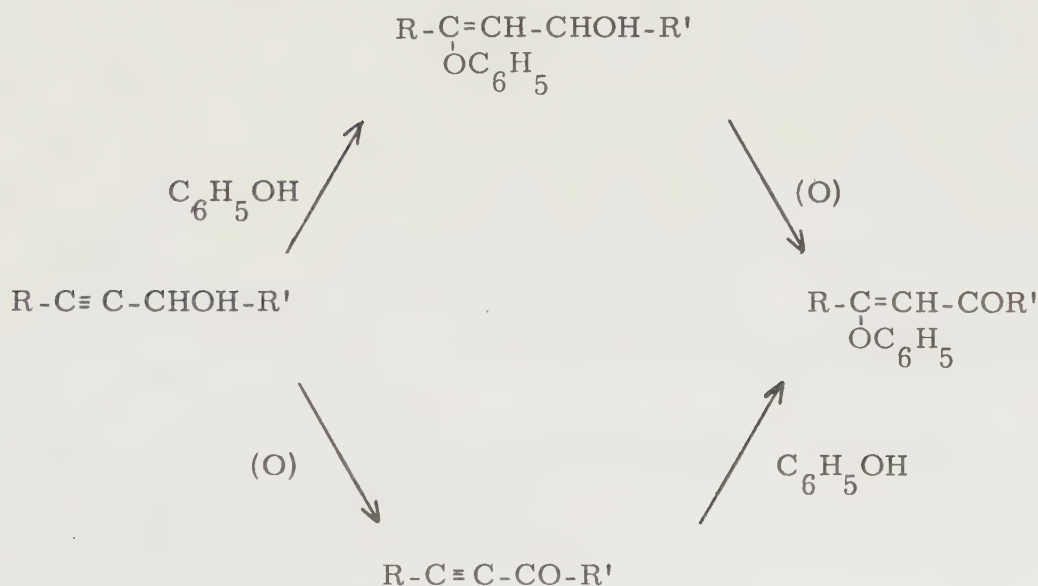
CHAPITRE I.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE

Pour préparer le phénoxypropénal et ses homologues, deux voies s'offrent à nous :

- Voie I - Addition d'un phénol sur un alcool acétylénique et oxydation de l'alcool éthylnique formé en aldéhyde ou cétone.

- Voie II - Oxydation d'un alcool acétylénique en aldéhyde ou cétone et condensation avec le phénol.



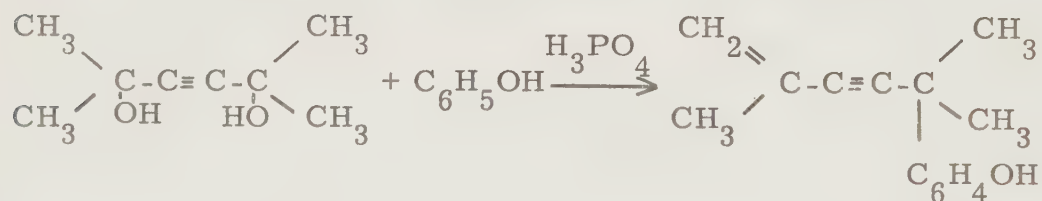
A - ADDITION DES PHENOLS SUR LES ALCOOLS ACETYLENIQUES. -

1°) Bibliographie.

De nombreuses additions de phénols ont été faites sur des composés acétyléniques, tels que :

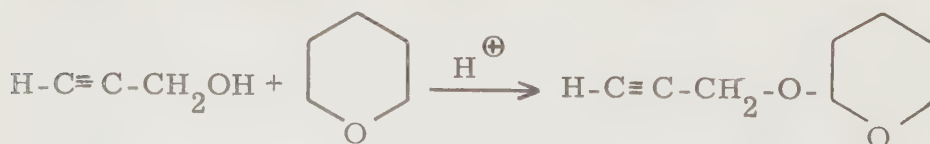
- hydrocarbures (1) (2) (3) (4) (5) (6)
- acides et esters (7) (8)
- amides et nitriles (9) (10) (11)
- cétones (12) (13) (14)
- aldéhydes (15) (16)

Les phénols n'ont jamais été additionnés sur les alcools acétyléniques : les réactions décrites par NAZAROV (17) sont en réalité des additions sur les doubles liaisons après déshydratation de l'alcool et ne mettent pas en cause la réactivité de la triple liaison.

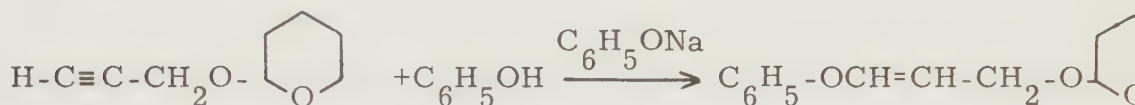


2°) Condensation.

Pour éviter des réactions secondaires avec la fonction alcool, nous avons utilisé l'alcool propargylique bloqué suivant la méthode de HENBEST-JONES-WALL (18).



La condensation du propargyloxytétrahydropyranne s'avère très difficile avec le phénate de sodium : en effet, même après chauffage prolongé à reflux dans le benzène, le toluène, le xylène, nous n'avons constaté aucune réaction. Nous avons utilisé avec succès la méthode de MOUREU qui solubilise le phénate de sodium dans le phénol.



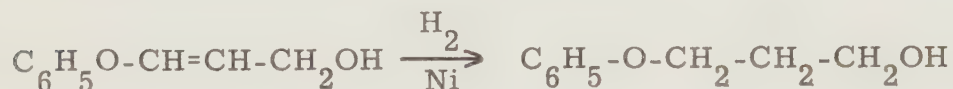
Nous avons vérifié la structure de ce composé, en réduisant la double liaison par l'hydrogène à pression atmosphérique sur nickel de RANEY.

Nous avons essayé l'hydrolyse du phénoxypropénol bloqué, sans succès. A froid, en présence d'acide même très dilué, il y a décomposition complète du phénoxypropénol. La décomposition du phénoxypropénol peut facilement s'expliquer par le fait qu'il possède les fonctions éther-oxyde vinylique et alcool primaire et qu'en présence d'acide, les alcools s'additionnent sur les éther-oxydes vinyliques.

Nous avons trouvé qu'il n'était pas nécessaire de bloquer la fonction alcool de l'alcool propargylique et nous avons préparé les aryloxypropénols par action directe du phénate de sodium, en solution dans le phénol fondu, sur l'alcool; une forte proportion d'alcool se décompose et il faut veiller à maintenir

la température constante, pour éviter un emballement de la réaction.

Nous avons ainsi préparé divers aryloxypropénols dont nous avons montré la structure par réduction catalytique sur Nickel Raney, puis oxydation permanganique en acide connu, caractérisé par son point de fusion.



3°) Oxydation.

Le phénoxypropénol n'étant pas stable en milieu acide, nous avons dû renoncer à l'oxydation chromique et rechercher des réactions d'oxydation en milieu neutre ou basique.

L'oxydation par le bioxyde de manganèse préparé selon la méthode de ATTENBUROW et Coll. (19) ne nous ayant pas donné d'oxydation notable, nous avons utilisé la méthode de H. H. SISTER, W. C. L. MING, E. METER et F. R. HURLEY (20) (21) au chromate de pyridine.



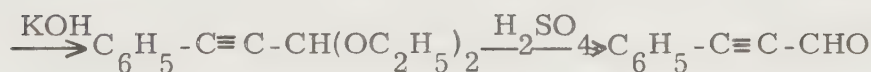
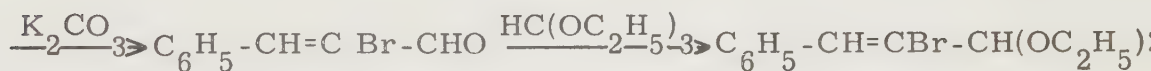
Les rendements de cette méthode d'oxydation sont faibles et nous avons renoncé à cette voie de synthèse.

B - ADDITION DES PHENOLS SUR LES ALDEHYDES ET LES
CETONES ACETYLENIQUES. -

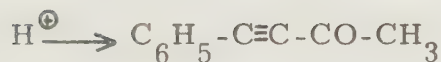
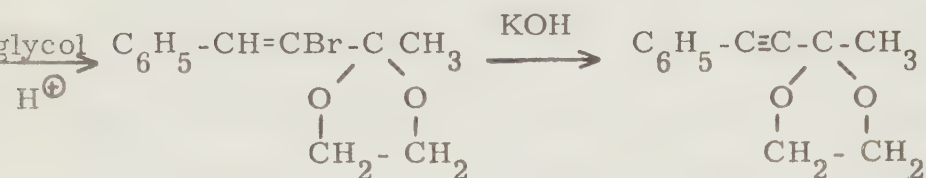
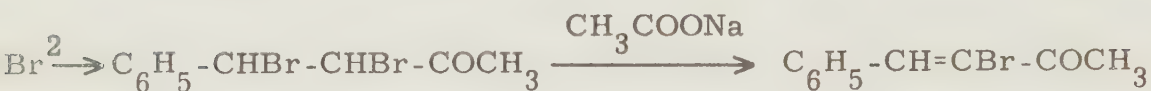
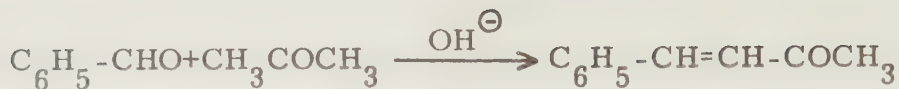
Les phénols s'additionnent facilement et avec d'excellents rendements sur les aldéhydes et cétones acétyléniques en présence de catalyseurs basiques. M. GOILAV (22) a montré que les catalyseurs minéraux étaient trop basiques dans le cas de l'aldéhyde propargylique. Les alcalis provoquent la décomposition totale du propynal, le bicarbonate de sodium ne donnant que de mauvais rendements, H. SPANIG et A. WEICKMANN (15) ont proposé l'emploi des amines tertiaires comme catalyseurs.

Nous avons utilisé cette méthode avec la pyridine comme base tertiaire pour la préparation du phénoxypropénal et de certains homologues. Les aldéhydes et cétones acétyléniques sont préparés par des méthodes classiques.

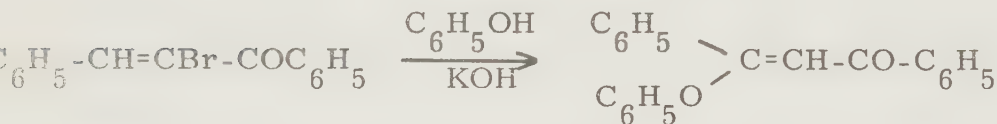
- Aldéhyde prénylpropargylique. (23)



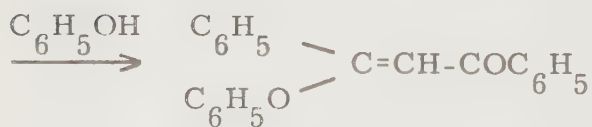
-Phényl-1 butyne-2 one-3.



On peut utiliser aussi l'action du phénate de potassium sur les composés carbonylés halogénés vinyliques.



En présence d'une base forte comme la potasse, il y a élimination de HBr pour former le triple liaison, puis addition du phénol sur la triple liaison intermédiairement formée.



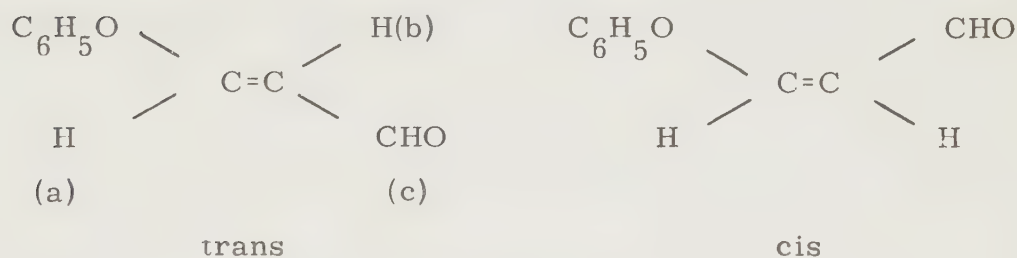
Il a été démontré que, même dans la substitution nucléophile des atomes d'halogène vinylique en présence de base forte, il y a passage à l'acétylénique, puis addition. (24) (25) (26)

C - STRUCTURE DES COMPOSES FORMES. -

Nous n'avons pas pu déterminer la structure des phénoxypropénols préparés car les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont trop complexes. Cependant, par oxydation du phénoxypropénol, nous obtenons le même phénoxypropénal que par l'addition du phénol sur l'aldéhyde propargylique.

Le phénoxypropénal a un spectre de RMN (voir annexe) qui s'interprète facilement.

Deux formes sont possibles :



- Le proton (a) est un doublet à 7,70 ppm. il est couplé avec le proton (b) J = 11,8 cps.

- Le proton (c) est un doublet à 9,05 ppm. il est couplé avec (b) J = 8 cps.

- Le proton (b) est un quadruplet à 5,50 ppm. il est couplé avec (a) et (b).

P. LASZLO et P. Von RAGUE, SCHLEYER (27) ont déterminé une relation linéaire entre la constante de couplage des composés cis et trans du type $RCH=CH-R'$ et l'électronégativité des substituants R et R'. Cette relation qu'ils ont vérifiée avec une bonne approximation est une généralisation de la relation établie par BANWELL et SHEPPARD. (28)

$$J = J_o (1 - \alpha \sum \Delta E)$$

J = constante de couplage entre H et H.

J_o = constante de couplage pour l'éthylène. $J_{o,cis} = 11,7$

$$J_{o,trans} = 19,0$$

α = coefficient dépendant de l'angle dièdre entre protons liés et de paramètres représentant la contribution des électrons π

$$\alpha_{cis} = 0,36$$

$$\alpha_{trans} = 0,17$$

$\sum \Delta E$ = somme des différences d'électronégativité entre les deux substituants et l'hydrogène.

$$\sum \Delta E = (E_R - E_H) + (E_{R'} - E_H) = E_R + E_{R'} - 2E_H$$

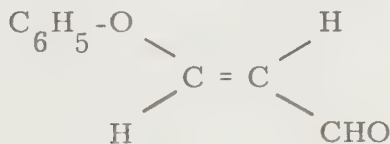
Les électronégativités sont celles déterminées par CAVANAUGH et DAILEY (29). E_H est l'électronégativité de l'hydrogène : 2,1 d'après PAULING.

$$\begin{array}{ll}
 \text{- O -} & E = 3,31 \\
 \text{- CHO} & E = 2,69 \\
 \hline
 & \Sigma \Delta E = 1,80
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 J_{\text{cis}} & = 11,7 (1 - 0,36 \times 1,8) = 4,1 \\
 J_{\text{trans}} & = 19,0 (1 - 0,17 \times 1,8) = 13,1
 \end{array}$$

Nous trouvons $J = 11,8$, valeur plus voisine de 13,1 que de 4,1. Le phénoxypropénal que nous avons préparé est donc trans. Notre raisonnement est confirmé par le fait, qu'à côté du quadruplet de l'hydrogène (b), il y a un autre quadruplet beaucoup plus petit à 5,09 ppm. et qui présente les couplages suivants : 7 et 6 cps. Les quatre pics à 5,09 ppm. sont vraisemblablement dûs à un peu de composé cis dans le composé trans, celui-ci présente une constante de couplage beaucoup plus petite et un déplacement chimique plus faible (5,09 au lieu de 5,50) ce qui est généralement le cas des composés cis.

Nous avons préparé le trans phénoxypropénal.



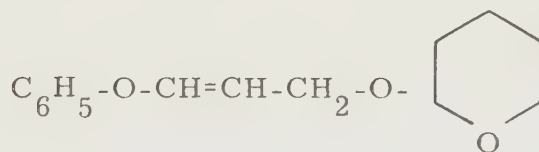
CHAPITRE II.

COMPOSES PRÉPARÉS

Solutions de phénate de sodium.

Toutes les solutions de phénate de sodium que nous avons utilisées ont été préparées par dissolution de sodium dans le phénol fondu. Elles sont à la limite de saturation, c'est-à-dire qu'elles contiennent 1 mole de phénate pour une mole de phénol, avec un excès de 20% de phénol, pour dissoudre le complexe phénol phénate.

-Phénoxy-1 (Tétrahydropyrannyl-2) oxy-3 propène-1. $C_{14}H_{18}O_3$



On chauffe 6 heures à 160°, 1 mole de phénate avec 1 mole (140 g) de propargyloxytétrahydropyranne.

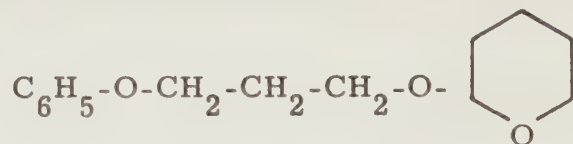
Après hydrolyse, extraction à l'éther et distillation, nous obtenons 122 g de produit.

Rdt = 52 %

Liquide incolore $Eb_{0,1} = 110^\circ$ $n_D^{25} = 1,5161$

Analyse : $C_{14}H_{18}O_3$	Calc. %	C 71,77	H 7,74
	Tr.	71,98	7,63

Phénoxy-1 (tétrahydropyranyl-2) oxy-3 propane. $C_{14}H_{20}O_3$.



Par hydrogénation de 46 g (0,2 mole) de phénoxy-1 (tétrahydropyranyl-2) oxy-3 propène-1 sur nickel de Raney à pression atmosphérique et température ambiante, nous obtenons après distillation, 28 g de produit saturé.

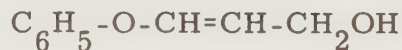
La quantité d'hydrogène absorbée est de 4,41 pour 0,2 mole et correspond à une double liaison.

Rdt = 60 %

Liquide incolore $Eb_{0,2} = 115^\circ$ $n_D^{25} = 1,5093$

Analyse : $C_{14}H_{20}O_3$	Calc. %	C 71,16	H 8,53
	Tr.	71,21	8,44

Phénoxy-3 propénol-1. $C_9H_{10}O_2$.



Par chauffage de 1 mole de phénate avec 162 g (3 moles) d'alcool propargylique durant 3 h. à reflux, hydrolyse avec 200 ml de lessive de soude, extraction en continu à l'éther, nous distillons 148 g d'huile.

Rdt = 50 % (calculé sur le phénate)

Liquide jaune très pâle $Eb_2 = 115^\circ$ $n_D^{25} = 1,5343$ $d_4^{25} = 1,0443$

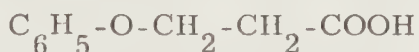
Analyse : $C_9H_{10}O_2$	Calc. %	C 71, 98	H 6, 71
	Tr.	72, 02	6, 76

Phényluréthane.

Cristaux blancs. F = 71° (hexane-tétrachlorure de carbone)

Analyse : $C_{16}H_{15}O_3N$	Calc. %	C 71, 36	H 5, 61	N = 5, 20
	Tr.	71, 10	5, 65	5, 46

Phénoxy-propanoïque. $C_9H_{10}O_3$.



à partir de 10 g de phénoxypropénal.

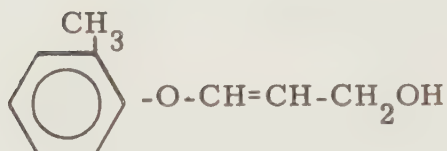
Mode opératoire :

- 10 g de phénoxypropénal sont hydrogénés en solution dans 100 ml d'alcool à 95° sur nickel de Raney. Le catalyseur est éliminé par filtration et l'alcool éthylique est évaporé sous vide.

Le produit d'hydrogénation est placé dans 100 ml d'eau contenant 30 g de sulfate de magnésium et l'on ajoute, sous agitation, 280 ml de permanganate de potassium à 5 % en deux heures. L'excès de permanganate est détruit au bisulfite de sodium. La solution est acidifiée à l'acide sulfurique, puis extraite avec 100 ml d'éther. La solution étherée est extraite par 40 ml de soude à 5 % qui, par neutralisation, laisse déposer l'acide phénoxypropanoïque cristallisé.

F _{trouvé} = 99°	Littérature (30)	F = 98°
---------------------------	------------------	---------

O-crésoxy-3 propénol-1. $C_{10}H_{12}O_2$.



En remplaçant le phénol par l'ortho crésol dans la synthèse du phénoxypropénol.

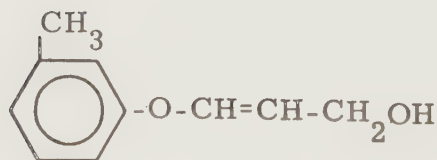
Rdt = 36 %

Liquide jaune très pâle $Eb_{O,1} = 90^\circ$ $n_D^{25} = 1,5342$ $d_4^{25} = 1,0565$

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$ Calc. % C 73,14 H 7,37

Tr. 72,87 7,46

m-crésoxy-3 propénol-1. $C_{10}H_{12}O_2$.



En remplaçant le phénol par le méta crésol dans la synthèse du phénoxypropénol.

Rdt = 58 %

Liquide jaune très pâle $Eb_1 = 110^\circ$ $n_D^{25} = 1,5275$ $d_4^{25} = 1,063$

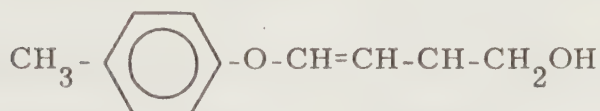
Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$ Calc. % C 73,14 H 7,37

Tr. 73,34 7,39

Phényluréthane. F = 99,5° (hexane-tétrachlorure de carbone)

Analyse : $C_{17}H_{17}O_3N$. Calc. % N 4,94
Tr. N 5,14

p, crésoxy-3 propénol-1. $C_{10}H_{12}O_2$

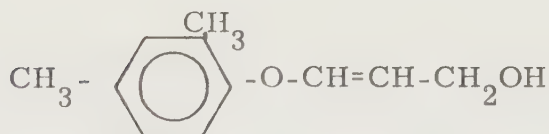


En remplaçant le phénol par le para-crésol.

Rdt = 15 %

Liquide jaune très pâle Eb₁ = 104° $n_D^{25} = 1,5282$ $d_4^{25} = 1,0556$
Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$ Calc. % C 73,14 H 7,37
Tr. 73,14 7,80

(diméthyl-2,4) phénoxy-3 propénol-1. $C_{11}H_{14}O_2$

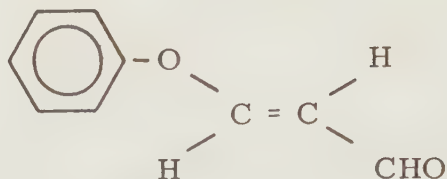


En remplaçant le phénol par le diméthyl-2,4 phénol.

Rdt = 25 %

Liquide jaune pâle. Eb_{0,05} = 82° $n_D^{25} = 1,5264$ $d_4^{25} = 1,0337$
Analyse : $C_{11}H_{14}O_2$ Calc. % C 74,13 H 7,92
Tr. 74,27 7,94

Trans. phénoxy-3 propénal. $C_9H_8O_2$ ou β -phénoxy acroléine



a - Mode opératoire à partir du phénoxypropénol.

- Préparation du complexe anhydride chromique-pyridine selon H. H. SISTER, W. C. L. MING, E. METER et F. R. HURLEY (20) (21).

Dans un ballon de 500 ml, avec agitation mécanique, on place 200 g de pyridine, puis on ajoute lentement, de façon à maintenir la température au-dessous de $+15^\circ$, 20 g (0,2 mole) d'anhydride chromique.

Le complexe anhydride chromique-pyridine obtenu est un précipité jaune, que l'on centrifuge pour l'utiliser aussitôt.

Il faut préparer le complexe avec précaution et en petite quantité, car l'oxydation de la pyridine par l'anhydride chromique est explosive.

- Oxydation.

Dans un ballon de 500 ml avec agitateur, on place 0,2 mole du complexe précédemment obtenu avec 100 ml de benzène.

On ajoute une solution de 43 g (0,31 mole) de

phénoxypropénol dans 150 ml de benzène sous agitation à -10° . Le mélange est ensuite laissé 4 heures à 22° , puis versé sur de la glace pilée. La phase organique est lavée avec 100 ml d'acide chlorhydrique à 5 % pour éliminer la pyridine, puis distillée.

On obtient 11 g de phénoxypropénal.

Rdt = 23 % par rapport au phénoxypropénol.

Rdt = 11,5 % par rapport à l'alcool propargylique de départ.

Semicarbazone. F = 185° qui est identique à celle préparée à partir du phénoxypropénal provenant de la condensation : aldéhyde propargylique phénol.

b - Mode opératoire à partir de l'aldéhyde propargylique.

C'est une adaptation de la méthode décrite par H. SPANIG et A. WEICKMANN (15). On oxyde l'alcool propargylique en aldéhyde que l'on fait réagir immédiatement sur le phénol, en présence de pyridine.

- L'appareil d'oxydation se compose d'un ballon de 6 litres à 4 cols, muni en son centre d'un agitateur vibrant, d'une ampoule à brome contenant le mélange oxydant, d'un tube capillaire pour l'entraînement à l'air de l'aldéhyde formé, d'un réfrigérant ascendant refroidi à -10° par une circulation de saumure.

- Le gaz qui s'échappe barbote dans le phénol d'un ballon de 3 l, muni d'un agitateur tournant.

- Les deux réacteurs sont séparés par une soupape antiretour. Les jonctions sont en tube souple de chlorure de vinyle ou de silicone; l'emploi du caoutchouc est à prohiber, car il catalyse la décomposition du propynal.

- La circulation des gaz est assurée par une trompe à eau, la pression dans l'appareil étant maintenue entre 80 et 100 mm de mercure.

- Dans le ballon d'oxydation, on place :

1300 ml d'eau

616 g (11 moles) d'alcool propargylique.

- On ajoute, en 4 heures, un mélange oxydant contenant :

H_2SO_4 : 1100 ml

CrO_3 . 900 g

H_2O : 2600 ml

- Dans le second ballon, on place :

phénol 1050 g

pyridine 20 g

- Dès que la réaction est terminée, on distille rapidement le contenu du second ballon et l'on obtient 992 g de phénoxypropénal.

Rdt = 61 % par rapport à l'alcool propargylique.

- Le rendement de l'oxydation du propynol en propynal étant au maximum de 63 %, nous pouvons dire que la condensation du phénol et du propynal est pratiquement quantitative.

- Le phénoxypropénal est une huile légèrement jaune, qui rougit rapidement à -10° et à l'obscurité, mais qui peut se conserver plusieurs mois.

$E_{15} = 136^{\circ}$ $F = +10^{\circ}$ $n_D^{25} = 1,5778$ $d_4^{25} = 1,0983$

Littérature (15) $Eb_{14} = 128-142^{\circ}$ $Eb_{0,3} = 100^{\circ}$

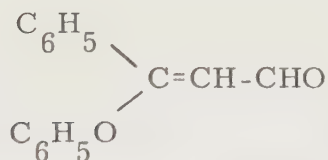
Semicarbazone. $F = 185^{\circ}$ (alcool)

Analyse : $C_{10}H_{11}O_2N_3$

Calc. % C 58,53 H 5,40 N 20,48

Tr. 58,62 5,79 20,68

Phénoxy-3 phényl-3 propène-2 al-1. $C_{15}H_{13}O_2$.



A partir de l'aldéhyde phénylpropargylique et du phénol.

Mode opératoire.

Dans un tricol de 1000 ml, on place 150 g (1,6 mole) de phénol et 6 g de pyridine, puis l'on ajoute lentement 130 g

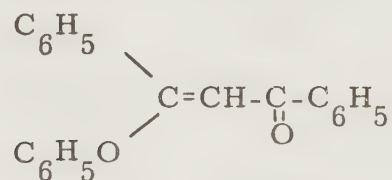
(1 mole) d'aldéhyde phénylpropargylique, préparé selon la méthode de C. F. H. ALLEN (23). La température est maintenue à 60° par un bain d'eau froide. On laisse reposer 3 h. à température ambiante, puis on distille 208 g de phénoxyphénylpropénal.

Rdt = 93 %

Solide blanc. $Eb_3 = 180^\circ$ $F = 88^\circ$ (méthanol-Eau)

Analyse : $C_{15}H_{13}O_2$	Calc. %	C 80,33	H 5,39
	Tr.	80,30	5,26

Diphényl-1,3 phénoxy-3 propène-2 one-I. $C_{21}H_{16}O_2$



A partir de la bromo chalcone et du phénol, en présence de potasse.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 2000 ml (muni d'un réfrigérant à reflux), on place 168 g (3 moles) de potasse et 1000 g de phénol. On chauffe à reflux, puis on ajoute lentement 800 g (2,8 moles) d' α -bromo chalcone, on laisse refluer 1 h. 30 mn, puis on refroidit.

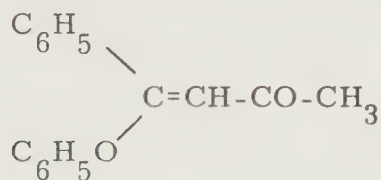
Le mélange réactionnel est dilué avec 500 ml d'eau, extrait à l'éther et distillé. On recueille 422 g d'une huile qui se solidifie au bout de 48 heures.

Rdt = 50 %

Solide jaune pâle. $Eb_{0,2} = 185^{\circ}$ $F = 135,5^{\circ}$

Analyse : $C_{21}H_{16}O_2$	Calc. %	C 83,98	H 5,37
	Tr.	84,24	5,49

Phényl-3 phénoxy-3 butène-3 one-2. $C_{16}H_{14}O_2$.



A partir du phényl-1 butyne-1 one-3 et du phénol.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 250 ml muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant contenant 85 g (0,9 mole) de phénol et 10 g de pyridine, on ajoute lentement 127 g (0,88 mole) de phényl-1 butyne-1 one-3. La température du mélange réactionnel s'élève de 35° et une coloration rouge foncé se développe. Le mélange est chauffé une demi-heure à 150° , puis distillé. On obtient 86 g de phényl-3 phénoxy-3 butène-3 one-2.

Rdt = 41 %

Liquide jaune pâle. Eb_{0,1} = 172° n_D²⁵ = 1,6078 d₄²⁵ = 1,127

Analyse : C₁₆H₁₄O₂ Calc. % C 80,64 H 5,92

Tr. 78,48 5,96

L'analyse ne correspond pas car il doit rester des composés bromés que nous n'avons pas pu séparer par distillation.

Semicarbazone. F = 182°

Analyse : C₁₇H₁₇O₂N₃ Calc. % C 69,13 H 5,80 N 14,23

Tr. 68,99 5,95 14,27

Phényl-4 dibromo-3,4 butanone-2. C₁₀H₁₀Br₂O.



Dans un ballon de 3000 ml, muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on place 660 g (4,45 moles) de benzalacétone et 2500 g de tétrachlorure de carbone. On ajoute lentement, sans jamais dépasser 24°, 720 g (4,5 moles) de brome en solution dans 750 g de tétrachlorure de carbone. Le mélange devient très

épais car la cétone dibromée est insoluble dans le tétra -
chlorure de carbone.

Le produit est filtré, lavé avec 600 ml d'alcool à
80° et séché sous vide.

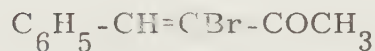
On obtient 981 g de phényl-4 dibromo-3, 4 butanone-2.

Rdt = 72 %

$F_{\text{trouvé}} = 125^{\circ}$

$F_{(31)} = 125-126^{\circ}$

Phényl-4 bromo-3 butène-3 one-2. $C_{10}H_9BrO$.
ou α -Bromobenzalacétone.



Dans un ballon de 3000 ml, on fait refluer trois h.,
un mélange contenant 918g(3 moles) de phényl-4 dibromo-3, 4
butanone-2, 271 g (3, 3 moles) d'acétate de sodium et 1500 ml
d'alcool à 95°.

La solution est étendue avec 1500 ml d'eau, puis
extraite au chloroforme.

Après distillation, on obtient 359 g de phényl-4
bromo-3 butène-3 one-2.

Rdt = 53 %

Eb_{0,1} = 105°

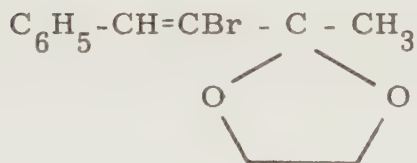
Eb₁₀(32) = 150-151°

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone. F = 212°

Analyse : C₁₆H₁₃BrN₄O₄ Calc. % C 47,40 H 3,20 N 13,80

Tr. 47,60 3,33 13,80

Méthyl-2, α bromostyryl-2 dioxolane-1, 3. C₁₂H₁₃BrO₂.



Dans un ballon de 3000 ml, muni d'un séparateur Dean-Stark, on place 359 g (1,6 mole) de phényl-4 bromo-3 butène-3 one-2, 2,4 moles de glycol, 0,2 g d'acide p.toluène-sulfonique et 1000 ml de toluène.

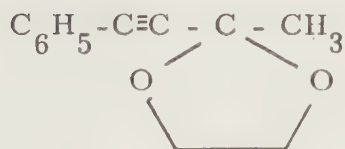
Lorsque l'eau de la réaction est complètement extraite, on chasse les solvants et on distille sous vide. On obtient 391 g de produit.

Rdt = 91 %

Huile jaune. Eb₁ = 136° n_D²⁵ = 1,5728 d₄²⁵ = 1,389

Analyse : C₁₂H₁₃BrO₂ Calc. % C 53,6 H 4,84
Tr. 54,08 4,98

Méthyl-2 phényléthyryl-2 dioxolane-1, 3 $C_{12}H_{12}O_2$



En faisant refluer une heure et demie, 391 g (1,45 mole) de composé bromé avec 2 moles de potasse dans 1000 ml d'alcool absolu, on obtient, après lavage à l'eau, extraction au chloroforme et distillation, 119 g de composé acétylénique.

Rdt = 82 %

$Eb_1 = 120^\circ$

Solide blanc pâteux $F = 45^\circ$

Phényl-4 butyne-3 one-2. $C_{10}H_8O$



S'obtient en traitant l'acétal par l'acide sulfurique à 10 %, 30 minutes à reflux.

Rdt = 83 %

$n_D^{25} = 1,5712$

$n_D^{23} = 1,5728$
 $n_D^{(33)}$

Analyse spectrale infrarouge.

2220 cm^{-1} bande caractéristique de la triple liaison.

1670 cm^{-1} bande caractéristique d'un CO en α d'une triple liaison.

690-750 cm^{-1} deux bandes caractéristiques d'un noyau
benzénique monosubstitué.

DEUXIÈME PARTIE

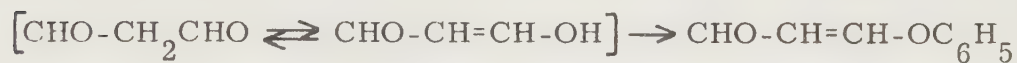
PROPRIÉTÉS DU PHENOXYPROPENAL

CHAPITRE I

HYDROLYSE

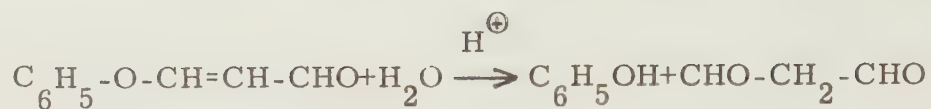
I - PARTIE THEORIQUE

Le phénoxypropénal est un étheroxyde de la forme mono-énolique de l'aldéhyde malonique instable.



En présence d'eau et en milieu acide, le phénoxypropénal s'hydrolyse en donnant l'aldéhyde malonique qui est mis en évidence par le test de KREISS (34) (35) (36) (37).

A 50°, l'hydrolyse de la phénoxyacroléine est totale en 10 minutes en phase hétérogène et plus rapide, en phase homogène hydro-alcoolique.



Le phénoxypropénal peut donc être utilisé comme source d'aldéhyde malonique et offrir de nombreuses voies de synthèses vers les dérivés de l'aldéhyde malonique et principalement, des hétérocycles.

A titre indicatif, nous citons quelques réactions déjà effectuées à partir de l'aldéhyde malonique ou de ses acétals.

Chlorhydrates d'amines aromatiques $\longrightarrow$		chlorhydrates d'énamine-i mines
Guanidine	$\longrightarrow$	amino pyrimidine
Hydroxylamine	$\longrightarrow$	isoxazole
Hydrazine	$\longrightarrow$	pyrazole
Semicarbazine	$\longrightarrow$	pyrazolcarboxamide
Urée	$\longrightarrow$	2 hydroxypyrimidine
Thiourée	$\longrightarrow$	2 mercaptopyrimidine
Cyanoacétamide	$\longrightarrow$	3 cyanopyridone.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Test de KREISS -

On mélange 0,5 ml d'une solution d'aldéhyde malonique avec 1,5 ml d'une solution chlorhydrique de phloroglucinol. Une coloration rouge intense apparaît, la réaction permet de déceler l'aldéhyde malonique en solution jusqu'à 0,0005 M.

La solution de phloroglucinol a la composition suivante :

Phloroglucinol à 5 % dans l'alcool - 1 ml
Acide chlorhydrique concentré - 0,5 ml

Hydrolyse du phénoxypropénal -

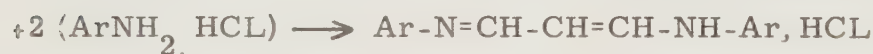
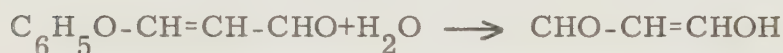
Dans un tube à essai, on place 1,5 ml de solution de Kreiss, puis on ajoute 0,5 ml d'une solution à 5 % de phénoxypropénal. Une coloration rouge intense apparaît immédiatement.

Préparation de dianilides de l'aldéhyde malonique -

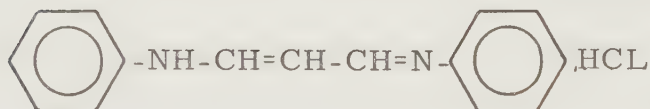
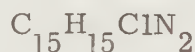
Mode opératoire général :

Dans un erlen de 500 ml, on place 150 ml d'eau. 60 ml d'alcool et 0,1 mole d'amine aromatique primaire. L'amine est neutralisée avec 20 ml d'acide chlorhydrique concentré, puis refroidie à + 15°.

Sous agitation, on ajoute 0,05 mole de phénoxypropénal en solution dans 50 ml d'alcool à 95°. Un précipité fortement coloré apparaît au bout de quelques secondes et la température s'élève de 15 à 20°.



Chlorhydrate de phénylamino-1 phénylimino-3 propène-2.



A partir de 7,4 g (0,05 mole) de phénoxypropénal et 9,3 g (0,1 mole) d'aniline, on obtient 23,4 g de chlorhydrate de phénylamino-1 phénylimino-3 propène-2.

Rdt = 91 %

Cristaux jaunes :

Littérature (38) F = 215-216°

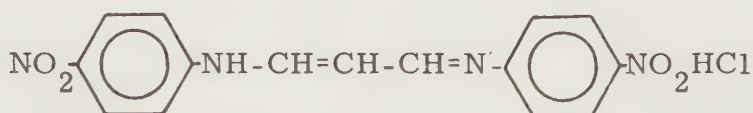
Trouvé F = 214-215°

(39) F = 208° (éthanol)

$\lambda_{\text{max.}} = 386 \text{ m}\mu$

$\lambda_{\text{max.}} = 386 \text{ m}\mu$

Chlorhydrate de p. nitrophénylamino-1 p. nitrophénylimino-3 propène-2.



A partir de 7,4 g (0,05 mole) de phénoxypropénal et de 13,8 g (0,1 mole) de paranitroaniline, on obtient 33,2 g de chlorhydrate de p. nitrophénylimino p. nitrophénylamino propène.

Rdt = 95 %

Cristaux jaunes orangés

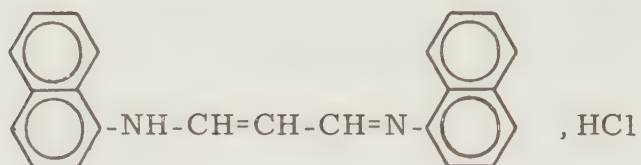
Littérature (39) F = 240-241°

Trouvé F = 239-240°

$\lambda_{\text{max.}} = 420 \text{ m}\mu$

$\lambda_{\text{max.}} = 420 \text{ m}\mu$

Chlorhydrate de α naphtylamino-1 α naphtylimino-3 propène-2



A partir de 7,4 g (0,05 mole) de phénoxypropénal
et de 14,3 g (0,1 mole) d'alphanaphtylamine, on obtient 33,5 g
de α naphtylamino-1 α naphtylimino-3 propène-2.

Rdt = 93 %

Cristaux jaunes orangés

Littérature (39) F = 195-197°

Trouvé F = 195-196°

$\lambda_{\text{max.}}$ = 391 m μ

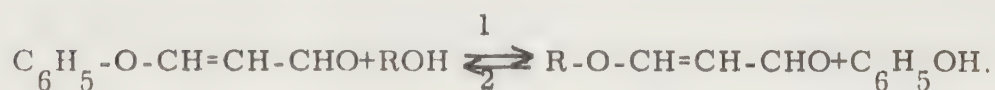
$\lambda_{\text{max.}}$ = 390 m μ

CHAPITRE II

REACTIONS AVEC LES ALCOOLS

I - PARTIE THEORIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE

En présence d'alcool et sans catalyseur, il est possible d'échanger le radical phénoxy du phénoxypropénal.

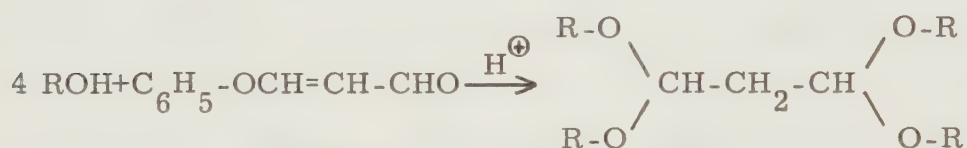


Cette réaction d'échange est lente et il y a un équilibre entre les deux étheroxydes d'énol; elle a pourtant été mise à profit par la B. A. S. F. et fait l'objet d'un brevet (40).

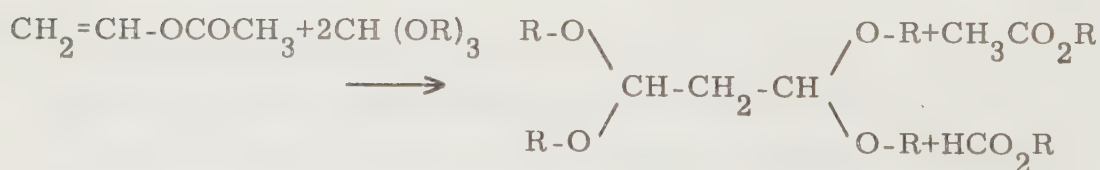
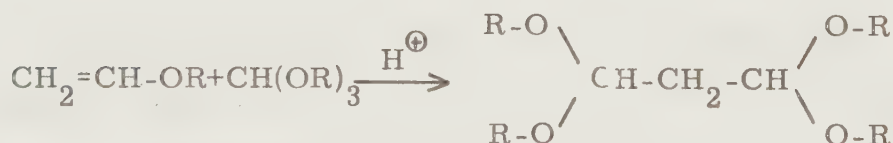
Pour les alcools, de point d'ébullition supérieur au phénol, la réaction peut être déplacée dans le sens 1, en distillant le phénol au fur et à mesure de sa formation: pour les

alcools à bas point d'ébullition, cette méthode n'est pas utilisable car c'est l'alcool qui s'élimine du milieu réactionnel.

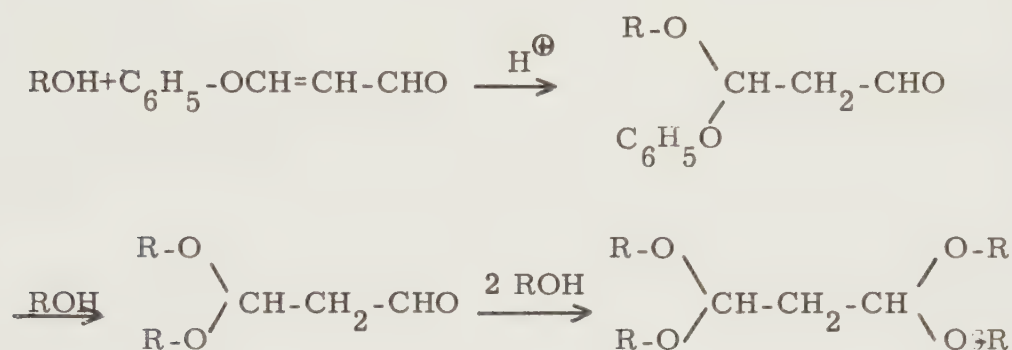
Nous avons trouvé qu'en présence d'un catalyseur acide, tel que (HCl, H₂SO₄, BF₃, H₃PO₄) le phénoxypropénal subit une autre réaction et conduit aux acétals de l'aldéhyde malonique ou tétraalcoxy-1, 1, 3, 3 propanes.



Cette réaction permet de préparer les tétraalcoxy-1, 1, 3, 3 propanes avec des bons rendements. Les tétraalcoxy-1, 1, 3, 3 propanes sont généralement préparés par condensation d'un ester orthoformique avec un étheroxyde ou un ester vinylique. Cette réaction qui fait l'objet de nombreux brevets et publications (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) est facile à réaliser, mais elle nécessite la préparation des orthoformiates correspondants aux radicaux alcoxys.



La réaction de condensation des alcools avec le phénoxypropénal, en présence d'acide, est rapide et exothermique. Après 2 à 3 minutes, la température du mélange s'élève de 50° environ. Nous n'avons pas pu isoler de produits intermédiaires et il semble que les différentes étapes de la réaction soient rapides et pratiquement simultanées.



II - PARTIE EXPERIMENTALE.

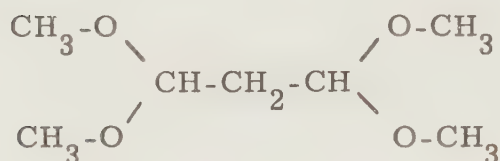
Mode opératoire général -

Dans un ballon de 500 ml, on place 74 g (0,5 mole) de phénoxypropène et 2,5 moles d'alcool anhydre. On ajoute une goutte d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange se décolore instantanément et au bout de cinq minutes, la température est de 70° environ. On laisse reposer pendant 2 heures, on neutralise avec 1 à 2 g de carbonate de potassium, et l'on distille l'excès d'alcool, le phénol, puis le tétraalcoxy-1,1,3,3 propane.

Les premiers termes sont difficilement séparables du phénol et pour avoir un produit exempt de phénol, il est nécessaire de laver le mélange réactionnel avant distillation avec une solution de soude à 5 %.

Tétraméthoxy-1, 1, 3, 3 propane. $C_7H_{16}O_4$.

ou : malonaldéhyde tétraméthyl acétal.



A partir de 74 g de phénoxypropène (0, 5 mole) et de 105 g (2, 5 moles) d'alcool méthylique, on obtient 65 g de tétraméthoxy-1, 1, 3, 3 propane distillé.

Rdt : 79 %

Liquide incolore

Littérature (46) $E_{13} = 69^\circ$

Trouvé $E_{150} = 120^\circ$

$n_D^{20} = 1,4070$

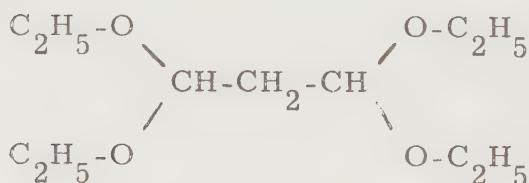
$n_D^{25} = 1,4062$

Analyse : $C_7H_{16}O_4$ Calc. % C 51, 20 H 9, 82

Tr. 51, 23 9, 99

Tétraéthoxy-1, 1, 3, 3 propane. $C_{11}H_{24}O_4$

ou : malonaldéhyde tétraéthyl acétal.



A partir de 74 g (0,5 mole) de phénoxypropène et de 115 g (2,5 moles) d'alcool éthylique absolu, nous obtenons 89 g de tétraethoxy-1,1,3,3 propane distillé.

Rdt = 81 %

Liquide incolore

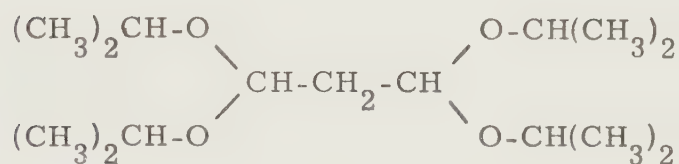
Littérature (47) $n_D^{30} = 1,4080$

Trouvé $n_D^{25} = 1,4085$

$Eb_{130} = 148^\circ$

Tétraisopropoxy-1,1,3,3 propane. $C_{15}H_{32}O_4$

ou : malonaldéhyde tétra isopropyl acétal.



A partir de 74 g de phénoxypropène et de 150 g (2,5 moles) d'isopropanol, nous obtenons 92,5 g de tétraisopropoxy-1,1,3,3 propane.

Rdt = 67 %

Liquide incolore

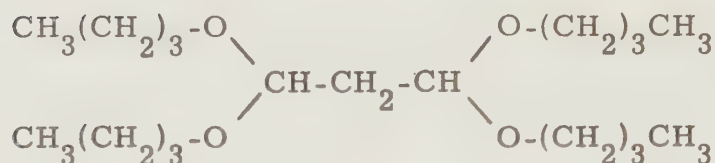
Littérature (46) $n_D^{20} = 1,4140$

Trouvé $E_{40} = 110-111^\circ$

$n_D^{25} = 1,4147$

Tétrabutoxy-1, 1, 3, 3 propane. $C_{19}H_{40}O_4$

ou : malonaldéhyde tétrabutyl acétal.



A partir de 74 g (0,5 mole) de phénoxypropène et 185 g (2,5 moles) d'alcool butylique normal, nous obtenons 91,5 g de tétrabutoxy-1, 1, 3, 3 propane distillé.

Rdt = 55 %

Liquide incolore

Littérature (48) $n_D^{20}=1,4290$

Trouvé $n_D^{25}=1,4298$

$Eb_{25}=190^\circ$

CHAPITRE III.

REACTION AVEC LES ORGANOMAGNESIENS MIXTES

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE

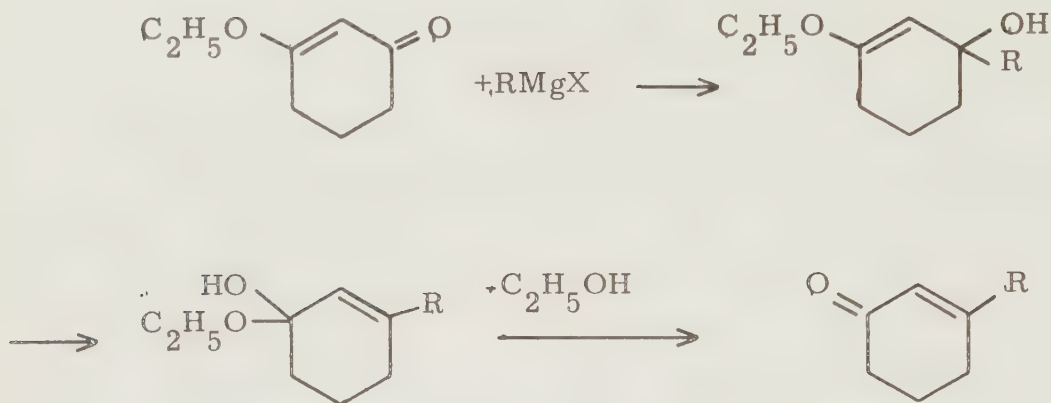
Le phénoxypropène réagit à basse température avec les organomagnésiens mixtes pour donner des aldéhydes α -éthyléniques.



Le phénoxypropène est un vinylogue du formiate de phényl. Divers mécanismes de réaction ont été proposés pour l'action des organomagnésiens sur les vinylogues d'ester et d'amide.

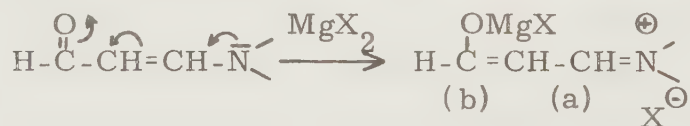
Selon J. MATHIEU et A. ALLAIS (49), les réactions de ce type résulteraient d'une attaque normale de la fonction

cétone, accompagnée d'un réarrangement lors de l'hydrolyse :

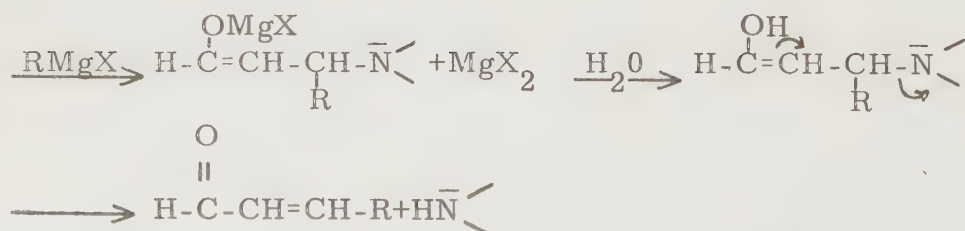


Ce mécanisme n'a pas, en fait, été démontré. Par suite de la structure des composés mis en oeuvre, tous les mécanismes conduisent aux mêmes produits (50) (51) (52).

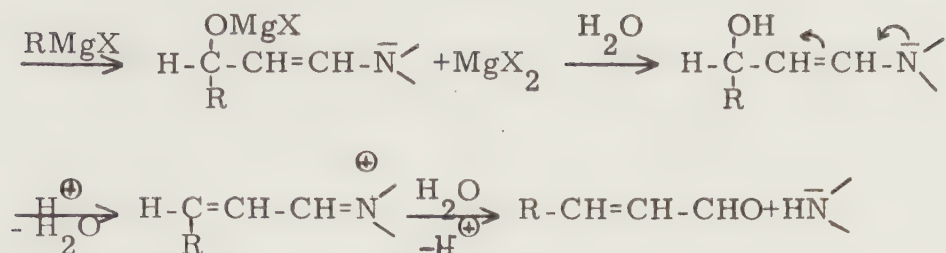
J. FICINI et H. NORMANT (53) ont proposé un mécanisme pour la substitution des vinylogues d'amides.



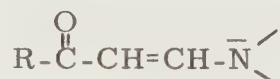
attaque selon a).



attaque selon (b)



Si le mécanisme est ambigu dans le cas des aldéhydes non substitués, il ne l'est plus dans le cas des cétones et des aldéhydes substitués. En prenant pour exemple le composé ci-dessous :



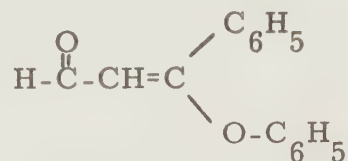
Le mécanisme (a) donne une cétone $\text{R}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$

Le mécanisme (b) donne un aldéhyde $\text{R}'-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CHO}$

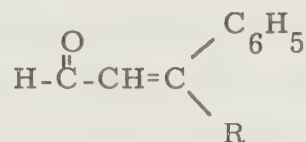
NORMANT et FICINI (53) d'une part, et JUTZ (54) d'autre part, ont vérifié que l'on obtenait la cétone et non l'aldéhyde, donc que le mécanisme (a) était prédominant. Le mécanisme (b) n'est pas cependant à exclure car il est le seul à rendre compte de la formation d'amines tertiaires si l'on conduit la réaction à chaud.

Pour vérifier si le mécanisme proposé par NORMANT

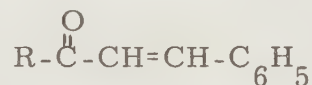
et FICINI s'appliquait à notre réaction, nous avons utilisé un phénoxypropénal substitué.



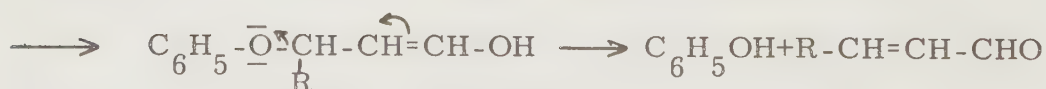
Le mécanisme (a) donnerait un aldéhyde disubstitué en β



Le mécanisme (b) donnerait une cétone



Avec le phénoxy-3 phényl-3 propénal et le bromure de phényl magnésium, nous avons obtenu le diphenyl-3,3 propénal : le mécanisme (a) est donc prépondérant.



II - PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire -

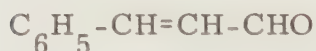
C'est celui d'un magnésien inversé.

Dans un ballon de 500 ml, muni d'un agitateur magnétique, on place 14,8 g (0,1 mole) de phénoxypropénal en solution dans 100 ml d'éther anhydre et l'on refroidit à -10° par une circulation de saumure. On laisse tomber lentement une solution d'organomagnésien préparée à partir de 3 g de magnésium (0,12 mole) et 0,1 mole d'halogénure d'alcoyle dans 100 ml d'éther anhydre.

L'addition étant terminée, le bain réfrigérant est enlevé. On laisse la température remonter pendant 1/2 heure. On hydrolyse par 250 ml d'une solution froide d'acide sulfurique à 5 %; on lave à l'eau, on sèche sur sulfate de sodium et on distille.

Phényl-3 propène-2 al-1. C_9H_8O .

ou : Aldéhyde cinnamique



A partir de 15, 7 g de bromo-benzène et 14, 8 g de phénoxypropénal, nous obtenons 10, 5 g d'aldéhyde cinnamique.

Rdt = 80 %

Littérature (55) $n_D^{25}=1, 61941$

Trouvé $n_D^{25}=1, 6191$

Semicarbazone -

Littérature (56) $F = 215-216^\circ$

Trouvé $F = 215^\circ$

Pentène-2 al-1. C_5H_8O .

ou : β éthylacroléine



A partir de 10, 9 g de bromure d'éthyle et de 14, 8 g de phénoxypropénal, nous obtenons 1, 6 g de pentène-2 al-1.

Rdt = 17 %

$Eb_{80} = 50-60^\circ$

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone

Littérature (57) $F = 160^\circ$

Trouvé $F = 159, 5^\circ$

Phényl-4 butène-2 al-1. $C_{10}H_{10}O$.

ou : β benzylacroléine



A partir de 14,8 g de phénoxypropénal et de 12,7 g de chlorure de benzyle, nous obtenons 3,1 g de phényl-4 butène-2 al-1.

Rdt = 21 %

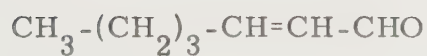
Semicarbazone

Littérature (58) $F = 210^\circ$

Trouvé = 209°

Heptène-2 al-1. $C_7H_{12}O$

ou : β butylacroléine



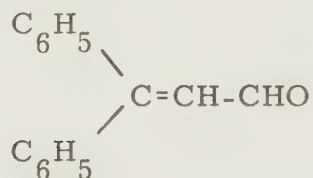
A partir de 13,7 g de bromure de n butyl et de 14,8 g de phénoxypropénal, nous obtenons 1,8 g de heptène-2 al-1.

Semicarbazone

Littérature (59) F = 167°

Trouvé F = 167°

Diphényl-3,3 propène-2 al-1. $C_{15}H_{12}O$
ou : β phényl cinnamaldéhyde



A partir de 15,7 g de bromo benzène et de 14,8 g de phényl-3 phénoxy-3 propénal, nous obtenons 13,1 g de diphényl-3,3 propène-2 al-1.

Rdt = 63 %

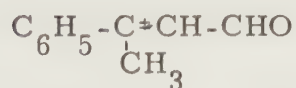
Dinitro-2,4 phénylhydrazone

Littérature (60) F = 203°

Trouvé F = 203°

Méthyl-3 phényl-3 propène-2 al-1. $C_{10}H_{10}O$

ou : β méthylcinnamaldéhyde



A partir de 14,2gd'iodure de méthyle et de 14,8 g de phényl-3 phénoxy-3 propénal, nous obtenons 1,6 g de méthyl-3 phényl-3 propène-2 al-1.

Rdt = 11 %

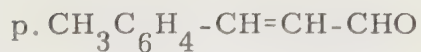
Semicarbazone

Littérature (61) F = 206-206,5°

Trouvé F = 206°

Méthyl-4 phényl-3 propène-2 al-1 $C_{10}H_{10}O$

ou : p. méthylcinnamaldéhyde



Nous avons utilisé une méthode différente pour l'obtention du bromure de paraméthylphénylmagnésium.

Dans 14,8g (0,1 mole) de phénoxypropénal en solution

dans 100 ml d'éther et 50 ml de benzène, nous avons ajouté 0,1 mole de bromure de paraméthylphénylmagnésium, préparé à partir de 17,1 g (0,1 mole) de parabromotoluène et de 3 g de magnésium (0,12 mole) dans 50 g de tétrahydrofurane. Nous distillons 11 g d'aldéhyde paraméthylcinnamique.

Rdt : 75 %

Semicarbazone

Littérature (62) $F = 210^{\circ}$

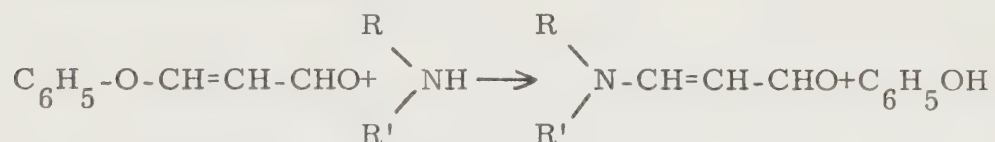
Trouvé $F = 210^{\circ}$

CHAPITRE IV.

REACTIONS AVEC LES AMINES

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE

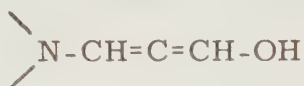
Les amines secondaires réagissent avec le phénoxy-propène pour donner par substitution du groupement phénoxy, des énaminoaldéhydes.



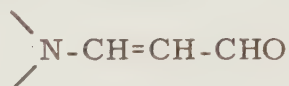
Cette propriété est à rapprocher de la préparation des amides qui se fait par mélange d'un ester et d'une amine.

Les énaminoaldéhydes que nous obtenons sont identiques à ceux préparés par addition d'amine sur l'aldéhyde propargylique. F. WILLE, L. SAFFER et W. EISSKOP F. (63)

ayant attribué à ces composés une structure énolique du type I, nous avons préparé quelques-uns de ces aminoaldéhydes afin d'étudier leur structure par résonance magnétique nucléaire.



I



II

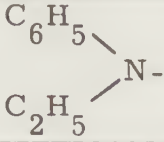
Les aminopropènals donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge très intense, ce qui avait suggéré à WILLE et ses collaborateurs (63) la structure énolique. J. FICINI et H. NORMANT (53) ont constaté que ces composés présentent une bande d'absorption infra-rouge entre 1585 et 1620 cm^{-1} pour les amines aliphatiques et cycliques, et de 1665 cm^{-1} pour les amines aromatiques. Cette bande de carbonyle est très loin de la bande des aldéhydes éthyléniques (1700 cm^{-1}) et ressemble plus à une bande d'amide.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire comme les spectres infra-rouge montrent un changement de structure électronique autour de CHO aldéhydique qui ressemble au CHO d'un formamide. (voir spectres en annexe)



c b a

Déplacement chimique des protons a b et c en p. p. m.
par rapport au tétraméthylsilane pris comme étalon interne.

R	δ_a	δ_b	δ_c	$\lambda_{\max} \text{ cm}^{-1}$	p K _a
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$	8,57	6,84	4,78	1600 cm^{-1}	11,0
	8,60	6,82	4,85	1600 cm^{-1}	11,12
	8,78	—	5,12	1660 cm^{-1}	4,85
	8,61	6,91	4,93	1600 cm^{-1}	

a est un doublet

b quatre pics dans le rapport 1:1:1:1

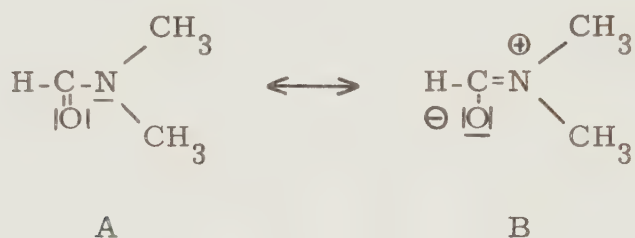
c est un doublet

Les couplages confirment la position des hydrogènes
en a b c et permettent de rejeter la formule I.

Les déplacements chimiques montrent que si la
position des hydrogènes sur la formule II est correcte, la struc-
ture électronique n'est pas satisfaisante : en effet, les protons

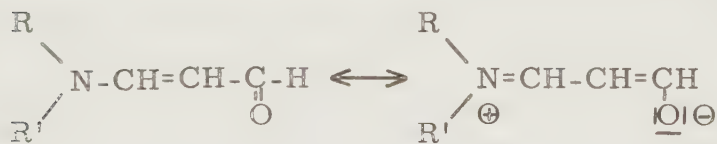
du type (a) ont un déplacement chimique trop petit pour correspondre à une structure d'aldéhyde.

H. S. GUTOWSKY et Ch. HOLM (64) ont montré que, dans les formamides N disubstitués, la structure électronique n'était pas la structure amide A, mais une structure hybride tenant compte de la forme mésomère B.

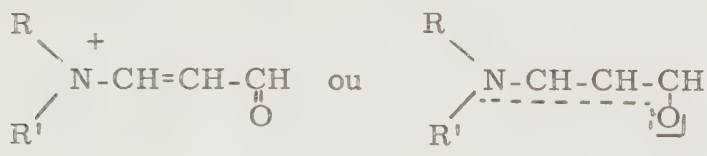


Ils ont, par des mesures spectrales, estimé la barrière opposée par la double liaison carbone-azote à la rotation libre, à 22 K cal/mole pour le diméthylformamide.

De la même manière que les formamides, les énaminoaldéhydes doivent avoir une structure hybride.



qui peut se schématiser par



Cette structure est d'ailleurs mise en évidence par le déplacement des bandes d'absorption U.V. en fonction de l'acidité. Les bandes en milieu neutre ou basique sont identiques, mais elles sont déplacées fortement en présence d'acide chlorhydrique N/100.

Produit	milieu neutre ou basique		milieu HCL N/100		$\Delta \lambda$
	$\lambda m\mu$	ϵ	$\lambda m\mu$	ϵ	
phénoxypropénal	249	13 000	instable		
diéthylaminopropénal	286	24 000	271	19 000	-15
pipéridinopropénal	285	27 000	270	20 500	-15
morpholinopropénal	285	25 000	274	19 500	-11
Méthylanilinopropénal	298	16 000	293	14 000	-5

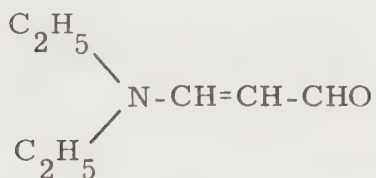
On voit, dans ce tableau, que les aminopropénals qui ont les spectres de RMN et IR les plus perturbés sont ceux qui présentent les spectres U.V. les plus sensibles aux ions H^+ .

II - COMPOSES PREPARES

Mode opératoire général -

Dans un tricol de 500 ml, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on place 44,5 g (0,3 mole) de phénoxypropénal dans 200 ml d'éther. On ajoute lentement 0,4 mole d'amine. On laisse reposer 4 h. à température ambiante et on distille l'énaminoaldéhyde.

diéthylaminopropénal. $C_7H_{13}NO$



A partir de 44,5 g de phénoxypropénal et de 29 g de diéthylamine, nous obtenons 31,5 g de diéthylaminopropénal.

Rdt = 85 %

Liquide jaune

$Eb_{0,6} = 115-120^{\circ}$

$\lambda_{IR} = 1615 \text{ cm}^{-1}$

$\lambda_{max} = 286 \text{ m}\mu$

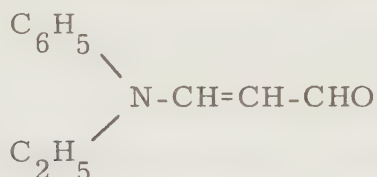
Littérature (63) $Eb_{0,4} = 112^{\circ}$

$\lambda_{IR} = 1615 \text{ cm}^{-1}$

$\xi_{max} = 24.000$

N éthyl N phénylamino-3 propénal. $C_{11}H_{13}NO$.

ou : éthylanilino-3 propénal.



A partir de 44,5 g de phénoxypropénal et de 48,4 g de N éthylaniline, on obtient 46,5 g de N éthylanilino-3 propénal.

Rdt=89 %

Liquide jaune

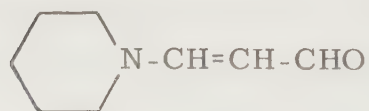
$Eb_{0,5} = 153^{\circ}$

$\lambda_{max} = 298 \text{ m}\mu$

Littérature (53) $Eb_{0,6} = 155^{\circ}$

$\xi_{max} = 16.000$

Pipéridino-3 propénal. $C_8H_{13}NO$.



A partir de 44,5 g de phénoxypropénal et de 34 g de pipéridine, nous obtenons 33,7g de pipéridinopropénal.

Rdt=81 %

Liquide jaune

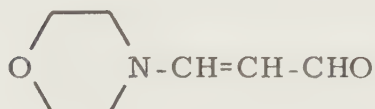
$Eb_{0,5} = 131^{\circ}$

Littérature (63) $Eb_{0,1} = 124^{\circ}$

(53) $Eb_1 = 138-140^{\circ}$

$\lambda_{max} = 285 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{max} = 27\ 000$

Morpholino-3 propénal. $C_7H_{11}NO_2$



A partir de 44,5 de phénoxypropénal et de 35 g de morpholine, nous obtenons 33 g de morpholinopropénal.

Rdt=78 %

Liquide jaune

$Eb_{0,5} = 138^{\circ}$

F trouvé = 69°

$\lambda_{max} = 285 \text{ m}\mu$ $\epsilon_{max} = 25\ 000$

Littérature (53) F = $69-71^{\circ}$

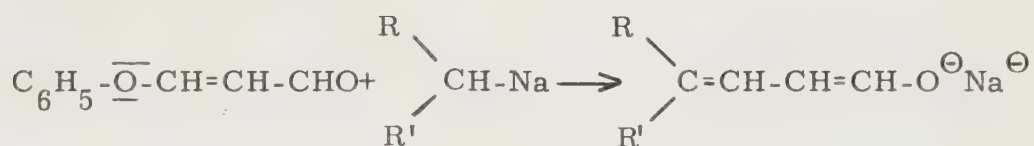
CHAPITRE V.

CONDENSATION AVEC LES COMPOSES A METHYLENE ACTIF

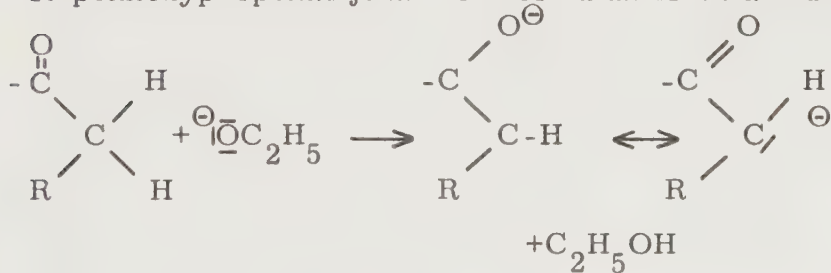
I - PARTIE THEORIQUE

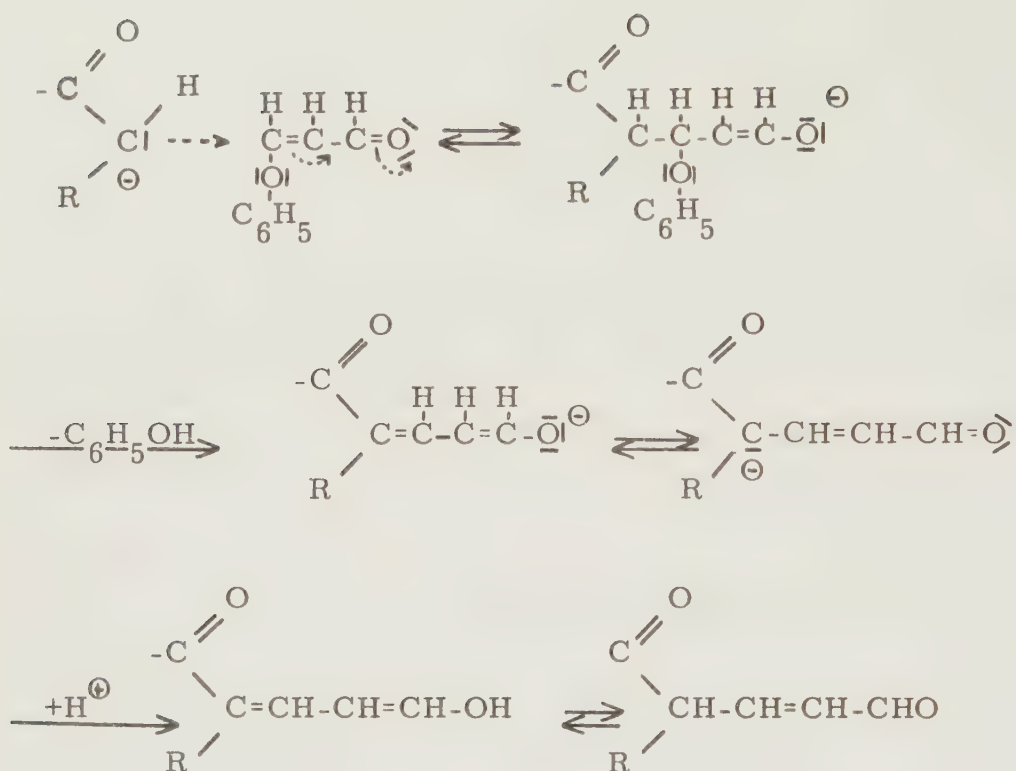
1) Condensation

Le phénoxypropénal réagit avec les dérivés sodés des composés à méthylène actif en donnant des diénolates de sodium.



Cette réaction est une condensation du type Claisen; le phénoxypropénal jouant le rôle d'un formiate d'alcoyle :

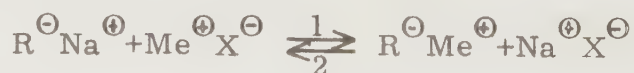




Au cours de cette réaction, nous avons isolé directement les diénolates de sodium qui sont très stables, alors que les aldéhydes correspondants sont instables et se décomposent rapidement.

2) Remplacement du cation

Les diénolates de sodium sont solubles dans l'eau et par double décomposition avec d'autres sels, nous avons substitué le sodium par différents métaux.



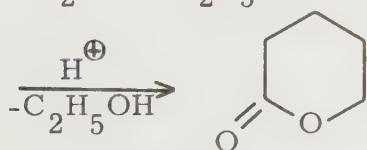
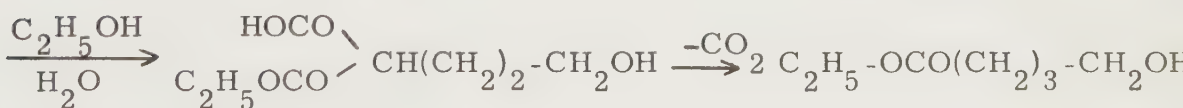
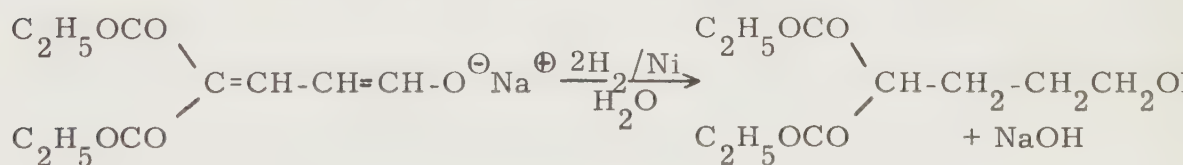
Les diénolates, autres que les alcalins, étant insolubles, l'équilibre est déplacé dans le sens 1.

Avec le dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium, le diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium et le carbéthoxy-4 acétyl-4 butadiénolate de sodium, nous avons préparé les sels correspondants aux ions : Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} et Cu^+ . Les sels de Ag^+ , Hg^{++} , Fe^{+++} et Pb^{++} se décomposent rapidement.

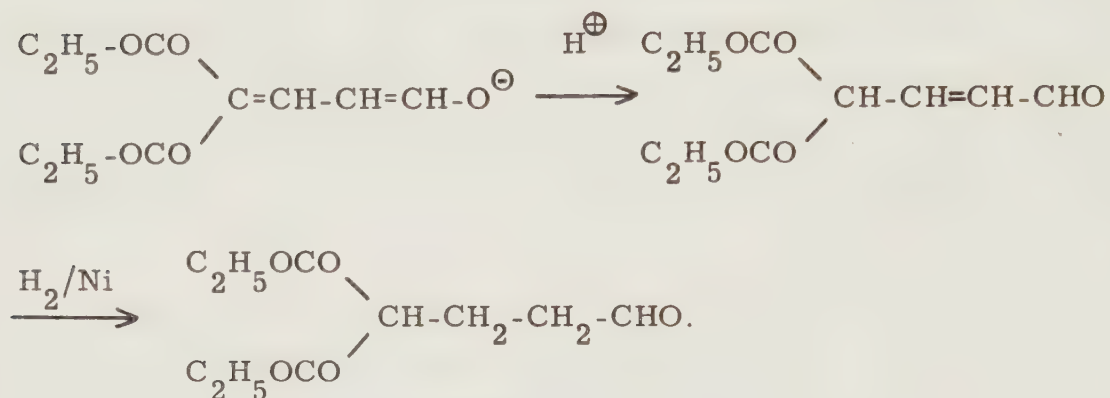
3) Structure des diénolates obtenus

Dans le cas du dicarbéthoxybutadiénolate de sodium, la structure a été démontrée de la manière suivante :

a) par réduction en solution aqueuse sur Nickel de Raney, il se forme de la δ Valérolactone. La réduction étant effectuée à chaud et sous pression, le milieu devient alcalin, ce qui provoque l'hydrolyse et la décarboxylation de l'acide malonique, et au passage en milieu acide, la lactone se forme. Il y a absorption de deux moles d'hydrogène par mole de diénolate.

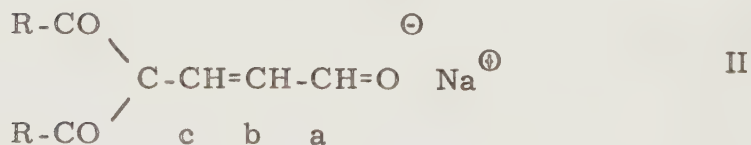
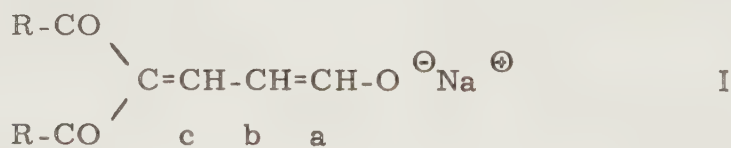


b) par réduction en solution hydroalcoolique en milieu légèrement acide, il se forme le dicarbéthoxy-4, 4 butanøl avec absorption d'une mole d'hydrogène par mole d'aldéhyde.



c) pour déterminer la configuration des énolates alcalins, nous avons eu recours à la résonance magnétique nucléaire.

Deux structures électroniques sont possibles.



La structure II présente en (a) un proton aldéhydique qui devrait être entre 9 et 10 p.p.m., alors que la structure I ne présente pas de proton aldéhydique. Les spectres (voir annexe) sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Radicaux	Solvant	δ_a	δ_b	δ_c
$R=R'=OC_2H_5$	D_2O	8,72	6,37	8,02
$R=CH_3 \quad R'=OC_2H_5$	D_2O	8,94	6,53	7,97
$R=R'=CH_3$	D_2O	8,95	6,66	7,78

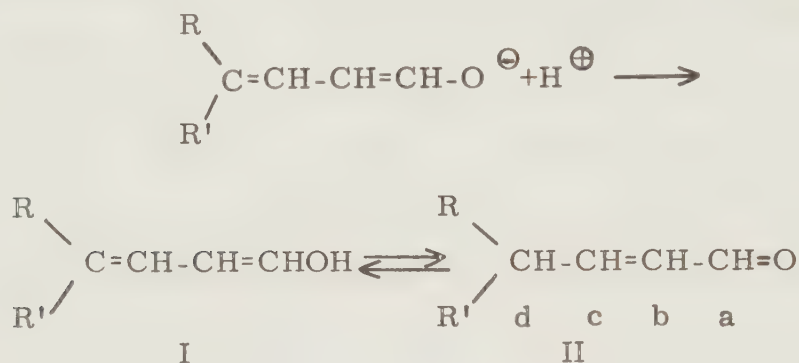
Déplacements chimiques $\delta \times 10^6$ par rapport au Tétraméthylsilane.

Les protons a et c sont des doublets, b est un quadruplet.

La variation des déplacements chimiques lorsque l'on remplace successivement les deux carbéthoxy par des groupes acétyl est régulière. La forme aldéhydique prenant plus de poids lorsque la charge se déplace vers les substituants.

4) Structure des aldéhydes éthyléniques obtenus.

Par neutralisation des diénolates de sodium, nous avons préparé les aldéhydes correspondants.



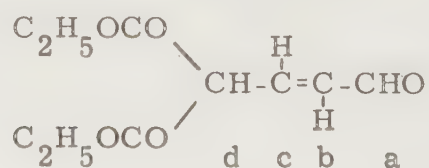
Ils sont tous très instables, seul le cyano-4, phényl-4, butène-2 al a pu être distillé et employé immédiatement. Le dicarbéthoxy-4, 4 buténal cristallise si la neutralisation se fait à froid; mais il se décompose très rapidement et il n'est pas possible de l'obtenir pur.

Le spectre de RMN du dicarbéthoxy-4, 4 buténal montre qu'il est sous forme aldéhyde II.

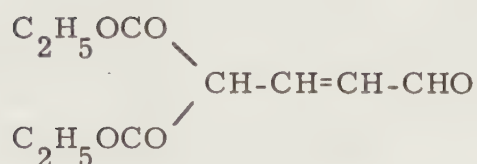
En effet :

a = 9,70 p.p.m. b = 7,1 p.p.m. c = 6,3 p.p.p. d = 3,60 p.p.m.

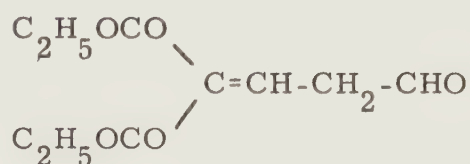
La constante de couplage entre c et b qui est de 16,5 c.p.s. montre une structure trans.



La double liaison de l'aldéhyde obtenu par neutralisation de l'énolate se trouve placée en α de la fonction aldéhyde. La dinitro-2,4 phénylhydrazone de cet aldéhyde donne une analyse qui correspond à la formule $C_{16}H_{18}N_4O_8$, mais a un point de fusion très différent de l'isomère $\beta \gamma$ éthylénique. La double liaison est donc bien en α .



dinitro-2,4 phénylhydrazone
F=126,5°



dinitro-2,4 phénylhydrazone
F (65) =141°

Conditions opératoires

En général, les condensations de type Claisen doivent s'effectuer en milieu anhydre, afin d'éviter l'hydrolyse de l'agent de condensation et dans des conditions strictes de température. Dans notre réaction, l'énolate alcalin est très stable et la réaction peut être conduite dans l'alcool absolu du commerce, sans précautions spéciales. S'il y a un peu d'eau, le rendement est légèrement inférieur du fait de la solubilité de l'énolate, mais il suffit alors d'évaporer partiellement la solution pour précipiter l'énolate dissout.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Mode opératoire général

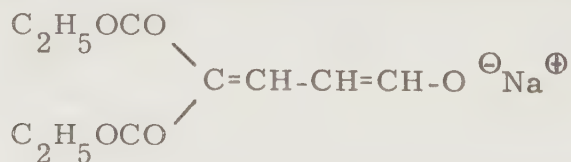
Dans un ballon de 1000 ml, muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube desséchant à chlorure de calcium, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on place 350 ml d'alcool absolu et on ajoute 23 g de sodium (1 atome-gramme). Après dissolution complète du sodium, on ajoute 1 mole de composé à méthylène actif. On laisse refroidir, puis on ajoute aussi rapidement que possible 148 g (1 mole) de phénoxypropenal. La réaction est très exothermique. On laisse cinq à dix minutes sous agitation et l'énolate cristallise. On plonge une heure dans la glace et on filtre sur buchner. Le précipité est lavé deux fois avec 100 ml d'alcool absolu, deux fois avec 50 ml d'éther, puis séché à l'étuve à 100° une heure.

Si l'énolate ne cristallise pas, il est neutralisé avec 250 ml d'acide chlorhydrique 1/1 puis extrait à l'éther et distillé sous vide aussi rapidement que possible.

Produits préparés

1) avec le malonate d'éthyle.

Dicarbéthoxy-4,4 butadiène-1,3 olate de sodium. $C_{10}H_{13}O_5Na$.



A partir de 160 g de malonate d'éthyle (1 mole) 23 g

de sodium (1 at. g.) et 148 g de phénoxypropène (1 mole), on obtient 221 g de dicarbéthoxy-4,4 butadiène-1,3 olate de sodium.

Rdt= 93,5 %

Solide jaune orangé non fusible :

insoluble dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures

soluble dans l'eau, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

$\lambda_{\max}=350 \text{ m}\mu$

$\epsilon_{\max}=37\,000$

Neutralisation par l'acide chlorhydrique

M=236

M trouvée=233

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$.

F=126,5°

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$

Calc. % C 48,73 H 4,60 N 14,21

Tr. 48,81 4,77 14,26

Pentaneolide-1,5. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

ou δ valèrolactone.

S'obtient par réduction dans une bombe de 125 ml, de 23,6 g de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium (0,1 mole) en solution dans 50 ml d'eau.

L'absorption est de 83 bars à 50°

$83 \times 0,06 \times \frac{298}{323} = 4,61$ d'hydrogène pour 0,1 mole

soit 2 H_2 par mole.

Après décantation et distillation de la couche organique, nous obtenons 3,9 g d'huile.

Rdt=39 %

Trouvé $n_D^{25}=1,4605$

Littérature (66) $n_D^{20}=1,4600$

$Eb_1=73^\circ$

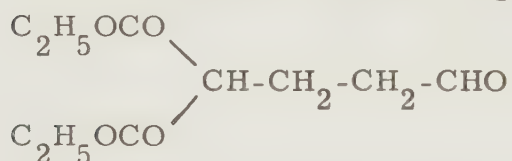
(67) $Eb_{13-14}=113-4^\circ$

Par saponification

M calculée = 100

M trouvée = 101

Dicarbéthoxy-4,4 butanal. $C_{10}H_{16}O_5$.



11,8 g de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium

(0,05 mole) sont placés dans 100 ml d'eau puis neutralisés exactement avec 50 ml d'acide sulfurique N.

On ajoute 50 ml d'alcool éthylique et du Nickel de Raney.

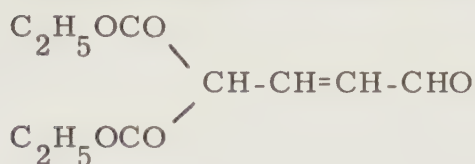
L'absorption d'hydrogène est de 1,28 l soit H_2 par mole.

L'huile décantée après évaporation de l'alcool donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone.

F trouvé=74,5-75°

F (65) =75-76°

Dicarbéthoxy-4, 4 butène-2 al. $C_{10}H_{14}O_5$



Obtenu par neutralisation de l'énolate en solution dans l'eau à 0° par l'acide sulfurique dilué.

C'est un solide blanc, soluble dans les solvants organiques, qui se décompose rapidement.

Il donne la même dinitro-2, 4 phénylhydrazone que son énoate de sodium.

F (68)=72-73, 5°

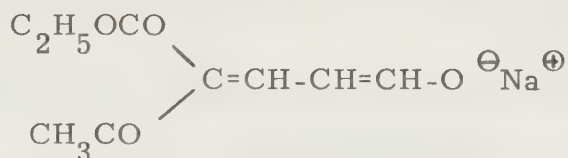
F=72-74°

$\lambda_{max}=301 \text{ m}\mu$

$\xi_{max}=15800$

2) avec l'acétylacétate d'éthyle.

Carbéthoxy-4 acétyl-4 butadiène-1, 3 olate de sodium. $C_9H_{11}O_4Na$



A partir de 130 g d'acétylacétate d'éthyle (1 mole), de 23 g de sodium (1 at. g.) et de 148 g de phénoxypropénal (1 mole),

nous obtenons 212 g d'énolate.

Rdt=98 %

Solide jaune orangé, soluble dans l'eau, dans le diméthylformamide et dans le diméthylsulfoxyde.

$\lambda_{\max}=362 \text{ m}\mu$

$\xi_{\max}=29000$

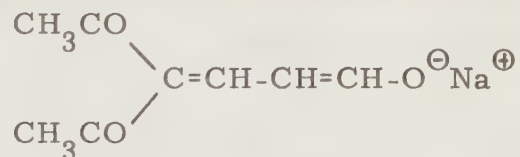
Neutralisation par l'acide chlorhydrique.

M=216

M trouvée =222

3) avec l'acétylacétone.

Diacétyl-4, 4 butadiène-1, 3 olate de sodium. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$.



A partir de 100 g d'acétylacétone (1 mole), de 23 g de sodium (1 at. g.) et de 148 g de phénoxypropène (1 mole), on obtient 153 g d'énolate de sodium.

Rdt=87 %

Poudre jaune citron, soluble dans l'eau, dans le diméthylformamide et dans le diméthylsulfoxyde.

Neutralisation par l'acide chlorhydrique.

M=176

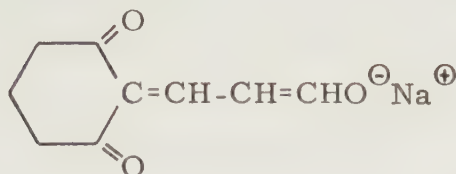
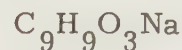
M trouvée=172

$\lambda_{\max}=361 \text{ m}\mu$

$\xi_{\max}=32000$

4) Avec la cyclohexanedione

(Cyclohexylidène-2 dione-1, 3)3 propène-2 olate de sodium.



A partir de 112 g de cyclohexanedione-1, 3 (1 mole), 23 g de sodium (1 at. g.) et 148 g de phénoxypropénal (1 mole), on obtient 128 g d'énolate de sodium.

Rdt=68%

Poudre rouge, très peu soluble dans l'eau, dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

Neutralisation par l'acide chlorhydrique.

M=188

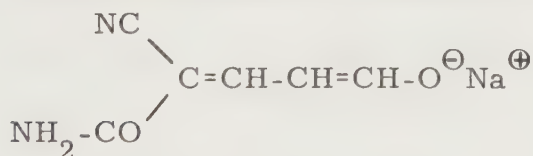
M trouvée=185

$\lambda_{max}=498 \text{ m}\mu$

$\epsilon_{max}=29000$

5) avec le cyanacétamide

Cyano-4 carbamyl-4 butadiène-1, 3 olate de sodium. $C_6H_5N_2O_2Na$



A partir de 84 g de cyanacétamide (1 mole), de 23 g de sodium (1 at. g.) et de 146 g de phénoxypropénal (1 mole), on

obtient 147 g d'énolate de sodium.

Rdt=92 %

Poudre brune, peu soluble dans l'eau, dans le diméthylformamide et dans le diméthylsulfoxyde.

Dosage gravimétrique du sodium.

Calc. % Na=14,4

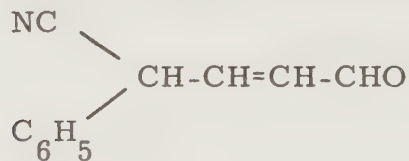
Tr. 14,0

$\lambda_{\max}=447 \text{ m}\mu$

$\xi_{\max}=52000$

6) avec le cyanure de benzyle

Cyano-4 phényl-4 butène-2 al. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$.



A partir de 117 g de cyanure de benzyle (1 mole), de 23 g de sodium (1 at. g.) et de 148 g de phénoxyacroléine (1 mole), on obtient, après neutralisation et distillation, 77 g d'une huile rouge.

Rdt =45 %

$\text{Eb}_3=165^\circ$

Liquide rouge qui doit être utilisé aussitôt, car il se polymérise en quelques heures.

ECHANGE DES CATIONS

Mode opératoire général

0,01 mole de butadiénolate de sodium est dissoute dans 50 ml d'eau et l'on ajoute, sous agitation, 100 ml d'eau contenant 0,02 mole d'un sel métallique.

Dicarbothéxy-4,4 butadiénolate.

de Barium	solide jaune
de Calcium	solide jaune
de Magnésium	solide jaune
de Zinc	solide jaune
Cuivrique	solide vert F=175°
Cuivreux	solide jaune
Ferrique	solide noir, qui se décompose
de Plomb	solide orangé, qui se décompose
d'Argent	solide blanc qui noircit
de Mercure	solide blanc qui noircit.

Carbéthoxy-4 Acétyl-4 butadiénolate.

Cuivrique	solide vert F=198°
-----------	--------------------

Diacétyl-4,4 butadiénolate.

Cuivrique	solide vert F=280°
-----------	--------------------

CHAPITRE VI.

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES DIENOLATES DE SODIUM ET DES ALDEHYDES CORRESPONDANTS

A - PARTIE THEORIQUE.

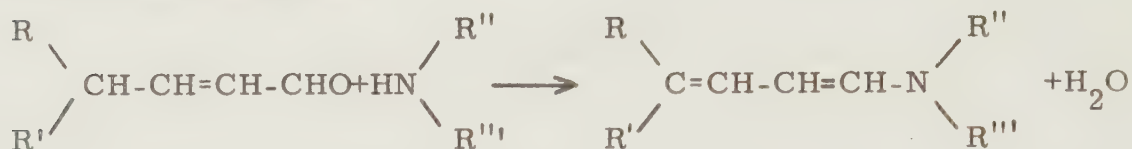
1) Réduction

Nous avons montré au chapitre précédent que, par réduction catalytique des diénolates, il était possible d'obtenir des aldéhydes saturés. Par contre, les hydrures doubles du type KBH_4 ou NaBH_4 sont sans action sur les énoates alcalins à froid. A chaud, il y a décomposition des énoates.

2) Réaction avec les amines

Les amines primaires aliphatiques ne donnent pas de composé défini du fait des nombreuses possibilités de réaction entre aldéhydes et amines.

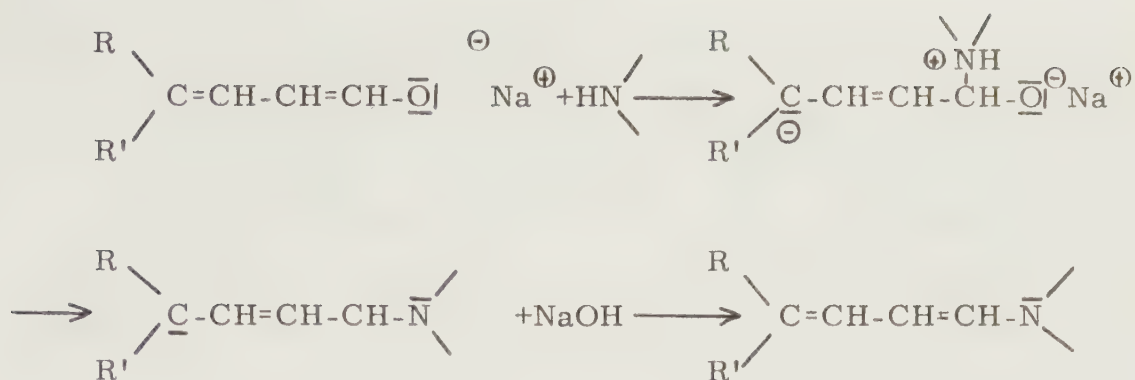
Les amines secondaires réagissent avec les aldéhydes aliphatiques ou éthyléniques en présence d'un déshydratant pour donner des énamines.



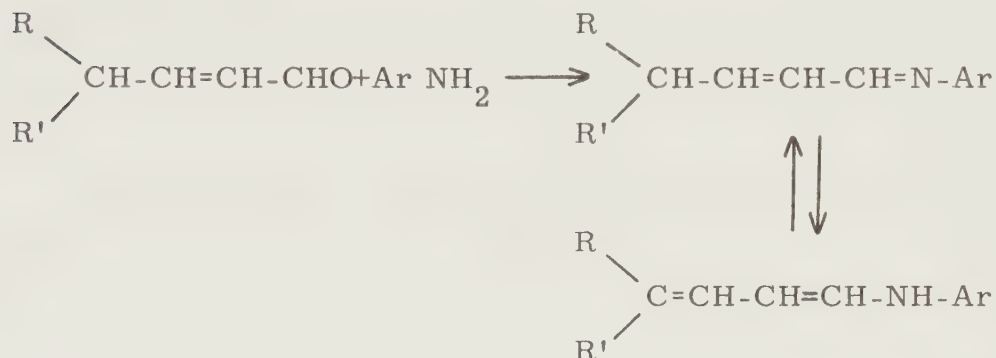
Dans certains cas, les énamines peuvent être préparés par simple mélange du composé carbonylé et de l'amine dans le méthanol. C'est le cas des 3 céto, des Δ 4-3 cétostéroïdes et de la pyrrolidine (69). En général, la facilité de formation des énamines décroît dans l'ordre suivant : pyrrolidine, morpholine, pipéridine (70).

Nous avons préparé les énamines correspondant au cyano-4 phényl-4 butène-2 al et aux amines suivantes, pyrrolidine, morpholine, pipéridine, par simple mélange des réactifs dans le méthanol. Il est à noter que la condensation se fait bien même avec la pipéridine, ce qui prouve une grande stabilité de la structure où toutes les doubles liaisons sont conjuguées.

On peut aussi préparer les énamines directement à partir des diénolates de sodium. Le diénolate de sodium et l'amine sont mis en solution dans l'eau et, en neutralisant avec un acide, l'énamine précipite. Il y a un fort échauffement par mélange du diénolate de sodium et de l'amine, ce qui tend à montrer qu'il y a déjà interaction des molécules, l'acide ne faisant que terminer la réaction.



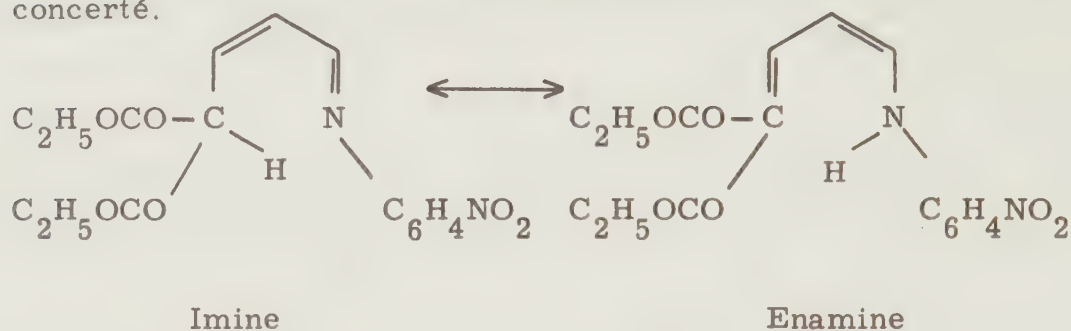
Avec les amines primaires aromatiques, il se forme des imines (bases de Schiff) tautomères des énamines.



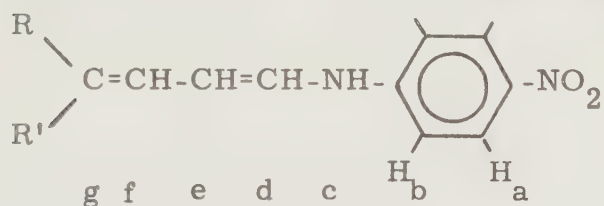
Avec la paranitroaniline et le dicarbéthoxy-4, 4 butèneal, l'imine est jaune et fond à 155°. La solution chloroformique laisse précipiter des cristaux rouges qui fondent à 129° (c'est la forme énamine). La phase liquide recristallise aussitôt en aiguilles jaunes qui fondent à 155°. Les cristaux rouges de l'énamine se dissolvent en jaune dans les solvants organiques. La tautomérie énamine-imine s'effectue spontanément en quelques jours.

Cette facilité de transformation peut s'expliquer par

une structure cyclique où il y a simplement transfert électronique concerté.



En solution dans le deutéchloroforme, la forme énamine prédomine car sur le spectre RMN, on ne trouve pas le proton de l'imine en g (sur un carbone saturé).



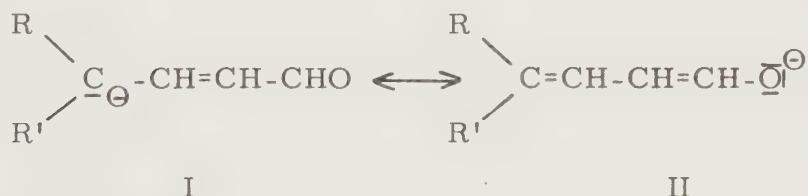
Proton	multiplicité	J c. p. s.	δ p. p. m.
a	doublet	9, 5	8, 20
b	doublet	9, 5	6, 97
c	doublet	12, 5	8, 36
d	triplet	12, 5	7, 40
e	triplet	12, 5	6, 47
f	doublet	12, 5	7, 61

En solution dans le diméthylsulfoxyde, il y a équilibre entre les deux formes et selon la température, cet équilibre se déplace, modifiant l'intensité et la position des pics de RMN.

3) Alcoylation

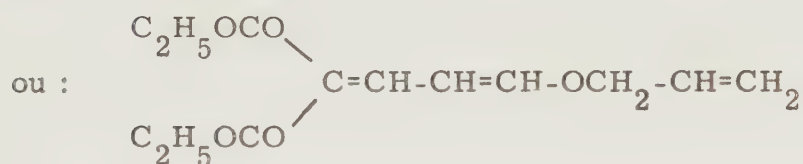
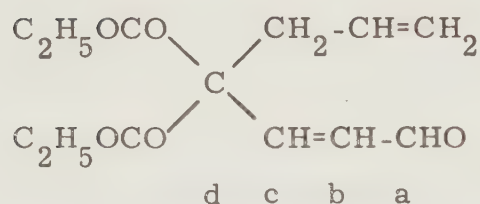
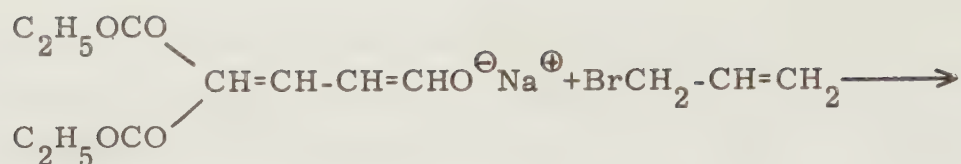
C-Alcoylation

Les diénolates alcalins présentent un caractère ionique marqué et il semble que l'alcoylation sera facile. L'anion peut exister sous deux formes mésomères I et II qui pourront conduire aux dérivés O-alcoylés ou C-alcoylés.



Les diénolates sont insolubles dans les solvants organiques classiques, mais en solution dans le diméthylformamide l'alcoylation est possible. Avec des halogénures volatils, tels que le bromure d'éthyle, nous n'avons pas obtenu de réaction. Avec le bromure d'allyle, la réaction a lieu à la température du reflux.

L'alcoylation par le bromure d'allyle ne donne que du dérivé C-alcoylé.



Le spectre infrarouge montre la présence d'une fonction aldéhyde (pics à 2820-2740). Le spectre de RMN montre un proton aldéhydique (a) qui correspond à la forme C-alcoylée. Par contre, le proton (c) qui devrait être un doublet se présente sous la forme de deux doublets.

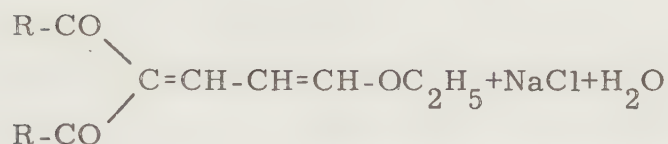
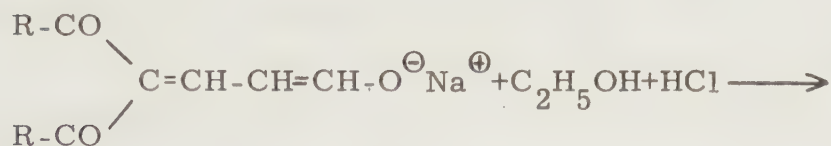
7,22 p.p.m. $J_{cb}=16,5$ c.p.s. Intégrale=67 %

6,80 p.p.m. $J_{cb}=9,5$ c.p.s. Intégrale=23 %

Nous pensons avoir préparé un mélange d'isomères cis et trans. Par chromatographie en phase gazeuse à 200°C sur colonne Apiezon L, nous obtenons deux pics dans les proportions de 72 et 28 %. Nous n'avons pas pu séparer ces isomères par distillation.

O-Alcoylation

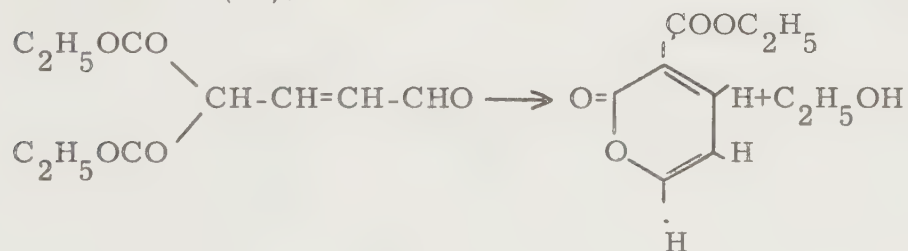
Les diénolates en suspension dans un alcool et en présence d'acide chlorhydrique gazeux donnent un composé O-alcoylé.



Ces dérivés O alcoylés donnent les mêmes dinitro-2,4 phénylhydrazones que les diénolates de sodium qui leur ont donné naissance. La structure est donc confirmée.

4)Cyclisation

Par chauffage, le dicarbothéxy-4,4 buténal se cyclise en pyrone. Cette cyclisation a été mise en évidence dans la distillation du dicarbéthoxybuténal par S. H. ARMOVA, PROTOPOVA, SKOLDINOV (68).



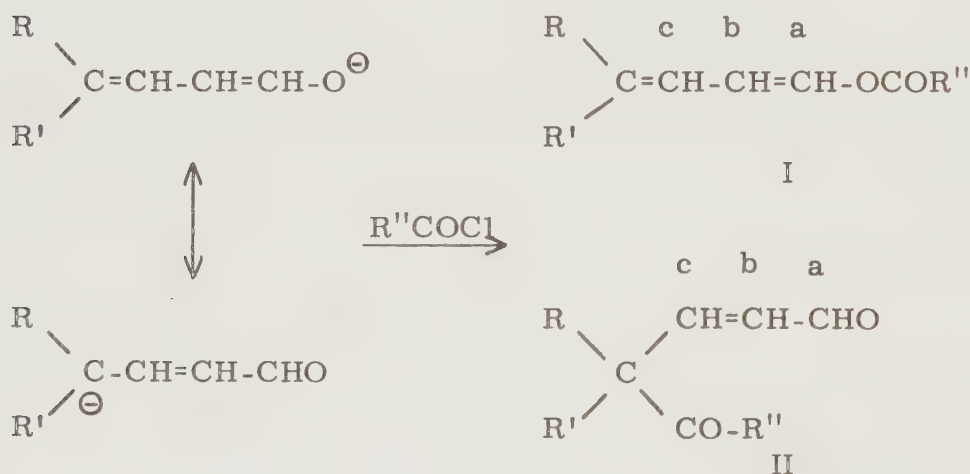
5) Acylation

Les butadiénolates de sodium réagissent avec les halogénures d'acyle pour donner des composés instables qui se décomposent rapidement et que nous n'avons pas pu soumettre à la micro-analyse. Nous avons néanmoins pu déterminer leur structure.

Il existe une ambiguïté sur la position du groupement acyle car les chlorures d'acide peuvent réagir sur les dérivés sodés en donnant des composés C ou O-acylés.

Le composé C-acylé est une cétone aldéhyde.

Le composé O-acylé est un ester vinylique.



Le spectre IR du composé acylé, où R et R' sont des radicaux carbéthoxy, présente trois bandes vers 1700 cm^{-1} :

1640 cm^{-1} qui est une bande de double liaison $\text{C}=\text{C}$, conjuguée avec une double liaison $\text{C}=\text{O}$

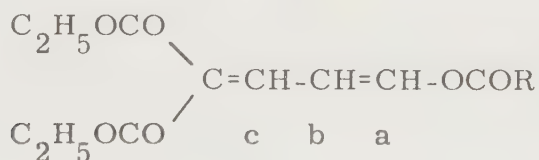
et qui existe aussi bien dans le composé I que dans le composé II.

1720 cm^{-1} , une large bande due aux fonctions ester de R et R' et qui peut cacher la fonction aldéhyde éthylénique.

1770 cm^{-1} , qui est attribuée aux esters de vinyle et de phényle.

Nous n'avons pas les bandes vers 2720 et 2820 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations C-H d'aldéhyde. Il semble donc que nous avons obtenu la structure I. Pour confirmer la structure I et vérifier la pureté des produits obtenus, nous avons utilisé la RMN.

La structure I présente en (a) un proton qui a un environnement électronique semblable à celui de l'acétate de vinyle ($7,25\text{ p.p.m.}$). La structure II présente en (a) un proton aldéhydique qui est vers $9,5\text{ p.p.m.}$ Nous obtenons un proton à $7,08\text{ p.p.m.}$, ce qui confirme la structure I et nous vérifions que nous n'avons pas de proton aldéhydique. (Voir spectres en annexe).

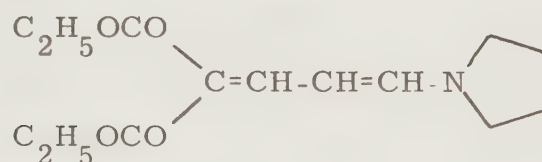


R	δ_a	δ_b	δ_c	J ab	J bc
Méthyl	7,04	6,22	7,55	11,5	11,5
Ethyl	7,08	6,22	7,58	11,5	11,5
Propyl	7,08	6,21	7,58	11,5	11,5

Tableau - Déplacements chimiques en p.p.m. et constantes de couplages en cycles par seconde.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dicarbéthoxy-4,4 pyrrolidino-1 butadiène1-3. $C_{14}H_{21}NO_4$.



Dans un erlenmeyer de 250 ml, muni d'un agitateur magnétique, on place 4,7 g (0,02 mole) de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium en solution dans 50 ml d'eau et 25 g de glace, on ajoute 15 g (0,2 mole) de pyrrolidine, puis lentement, 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. On laisse reposer une heure, on filtre et on sèche. On obtient 5,2 g d'une poudre jaune qui est recristallisée dans l'alcool à 95°.

Rdt=94 %

F=96-96,5°

$\lambda_{\max}$ =380 m μ

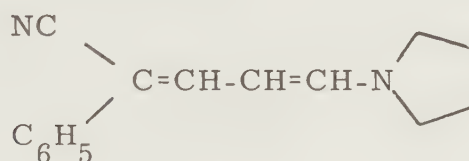
$\epsilon_{\max}$ =67 000

Analyse C₁₄H₂₁NO₄

Calc. % C 62,89 H 7,92 N 5,25

Tr. 62,84 8,05 5,19

Phényl-4 cyano-4 pyrrolidino-1 butadiène-1, 3. C₁₅H₁₆N₂



Dans un erlenmeyer de 500 ml, on place 34 g (0,2 mole) de phényl-4 cyano-4 butène-2 al en solution dans 200 ml de méthanol, puis 21 g (0,3 mole) de pyrrolidine. On laisse reposer 24 heures et de fines aiguilles jaunes se déposent. On filtre, on sèche à l'étuve et l'on obtient 29 g de cyano-4 phényl-4 pyrrolidino-1 butadiène-1, 3.

Rdt=65 %

F=122,5°

$\lambda_{\max}$ =372 m μ

$\epsilon_{\max}$ =26 000

Analyse C₁₅H₁₆N₂

Calc. % C 80,32 H 7,19 N 12,49

Tr. 80,34 7,32 12,61

Phényl-4 cyano-4 morpholino-1 butadiène-1, 3. $C_{15}H_{16}N_2O$



En utilisant le même mode opératoire que pour le phényl-4 cyano-4 pyrrolidino-1 butadiène-1, 3, à partir de 34 g (0, 2 mole) de phényl-4 cyano-4 butène-2 al et 26, 5 g (0, 3 mole) de morpholine, on obtient 25 g de phényl-4 cyano-4 morpholino-1 butadiène-1, 3.

Rdt=52 %

F=155°

$\lambda_{max}=364 \text{ m}\mu$

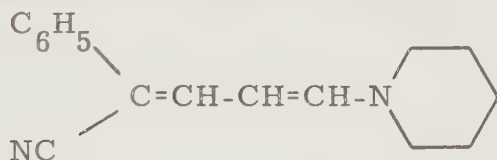
$\xi_{max}=29 \text{ 000}$

Analyse $C_{15}H_{16}N_2O$

Calc. % C 74, 97 H 6, 71 N 11, 66

Tr. 74, 80 6, 81 11, 53

Phényl-4 cyano-4 pipéridino-1 butadiène-1, 3. $C_{16}H_{18}N_2$



En utilisant le même mode opératoire que précédemment, on obtient 28 g de phényl-4 cyano-4 pipéridino-1 butadiène-1, 3, à partir de 34 g (0, 2 mole) de phényl-4 cyano-4 butène-2 al et de 26 g (0, 3 mole) de pipéridine.

Rdt=58, 5 %

F=116°

$\lambda_{max}=379 \text{ m}\mu$

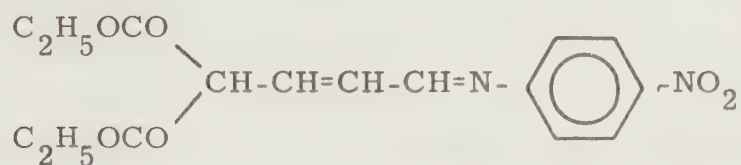
$\xi_{max}=32 \text{ 500}$

Analyse $C_{16}H_{18}N_2$

Calc. % C 80, 63 H 7, 61 N 11, 76

Tr. 80, 59 7, 78 11, 69

Dicarbéthoxy-4, 4 butène-2 N(p. nitrophényl)imine. $C_{16}H_{18}N_2O_6$



Dans un erlenmeyer de 500 ml, on place 0,05 mole de paranitraniline dans 100 ml d'eau, 100 ml d'alcool et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. Puis, sous agitation magnétique, on ajoute 9,5 g (0,04 mole) de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium. La température s'élève de quelques degrés. On refroidit à 0° et on filtre. On obtient 11,9 g de dicarbéthoxy-4,4 butène-2 N(p. nitrophényl)imine. On recristallise dans l'alcool à 95°.

Rdt=93 %

F=155°

Analyse $C_{16}H_{18}N_2O_6$

Calc. % C 57,48 H 5,43 N 8,38

Tr. 57,60 5,45 8,46

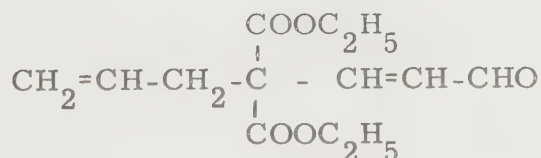
λ_1 max=419 m μ

ϵ_1 max=61 000

λ_2 max=336 m μ

ϵ_2 max=10 000

Dicarbéthoxy-4, 4 heptadiène-2, 6 al. $C_{13}H_{17}O_5$



Dans un ballon de 250 ml, muni d'un réfrigérant ascendant, on place 100 g de diméthylformamide, 47,2 g (0,2 mole) de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium et 36 g (0,3 mole) de bromure d'allyle. Le mélange est chauffé dix minutes à 100°, la solution change de couleur et un précipité de bromure de sodium apparait. Le mélange est versé dans 1000 ml d'eau, la couche organique lourde est séparée, séchée sur sulfate de sodium, puis distillée. On obtient 26,5 g d'une huile incolore qui jaunit rapidement à l'air.

Rdt=52 %

Eb_{0,5} = 130-135°

n_D²⁵ = 1,4832

d₄²⁵ = 1,157

Analyse C₁₃H₁₇O₅

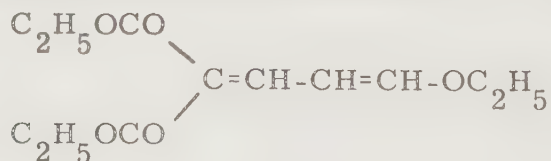
Calc. % C 61,40 H 7,14

Tr. 61,40 6,91

Chromatographie

La chromatographie en phase gazeuse à 200°C sur colonne Apiezon L. avec détecteur à ionisation de flamme montre deux pics. Nous avons obtenu un mélange dont les constituants n'ont pas pu être séparés, même après plusieurs distillations. Les deux pics ont des surfaces relatives de 72:28.

Dicarbéthoxy-4,4 éthoxy-1 butadiène-1,3. C₁₂H₁₈O₅.



Dans un ballon de 500 ml, on place 200 ml d'alcool éthylique absolu, 59 g (0,25 mole) de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium, puis on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux (40 g environ). On filtre et on distille à la trompe à eau pour éliminer l'alcool et l'acide en excès, puis on distille à la pompe. On obtient 39 g de produit.

Rdt=64 %

Huile jaune

$Eb_{0,1} = 127^{\circ}$

$n_D^{25} = 1,5152$

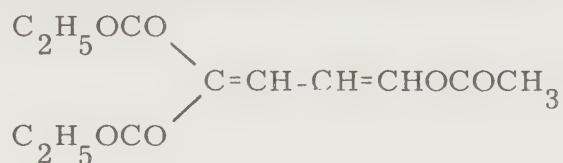
$d_4^{25} = 1,058$

Analyse $C_{12}H_{18}O_5$

Calc. % C 59,49 H 7,49

Tr. 59,40 7,41

Dicarbéthoxy-4,4 acétyloxy 1 butadiène-1,3. $C_{12}H_{16}O_6$.

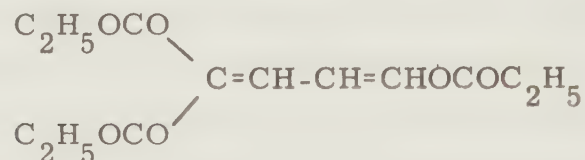


Par action du chlorure d'acétyle sur le dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium en suspension dans l'éther, évaporation du solvant et recristallisation dans l'alcool, on obtient un solide blanc qui, séché sous vide, se décompose rapidement.

Rdt=57 %

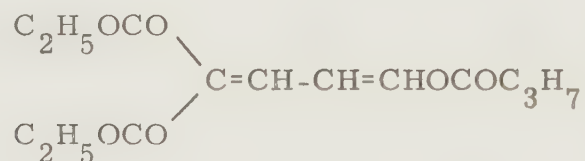
F=73°

Proponionate de dicarbéthoxy-4, 4 butadiène-1, 3. $C_{13}H_{18}O_6$



Ce composé instable a été obtenu en traitant une suspension de dicarbéthoxybutadiénolate de sodium dans le tétrachlorure de carbone par le chlorure de propionyl.

Butyrate de dicarbéthoxy-4, 4 butadiène-1, 3. $C_{14}H_{20}O_6$



A été obtenu en solution dans le tétrachlorure de carbone comme son homologue inférieur.

TROISIEME PARTIE

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DES DIENOLATES ET DIENAMINES

CHAPITRE I.

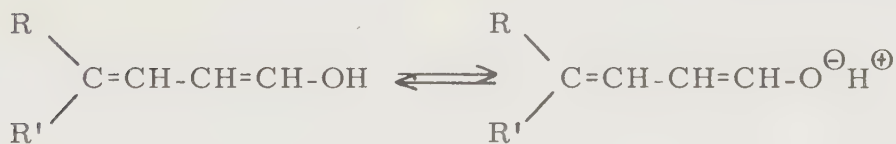
MESURE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DES DIENOLATES ALCALINS

A - DANS L'EAU

I - Principe

Les diénolates, qui sont solubles dans l'eau en milieu neutre ou basique, changent de couleur et se décomposent en solution acide. L'énol est un acide relativement fort, car ses sels sont peu hydrolysés, nous avons mesuré son pK par la méthode dite de demi-neutralisation.

La réaction suivante peut être symbolisée par :



$$K = \frac{(\text{A}^{\ominus})(\text{H}^{\oplus})}{(\text{AH})} = (\text{H}^{\oplus}) \times \frac{(\text{A}^{\ominus})}{(\text{AH})}$$

$$\text{pK} = -\text{pH} + \log \frac{(\text{A}^{\ominus})}{(\text{AH})}$$

Pour les acides faibles $k=10^{-3}$ à 10^{-5} , on peut avec une bonne approximation écrire à demi-neutralisation.

$$[A^{\ominus}] = [AH] = 1/2 [AH] \text{ initiale.}$$

L'acide est presque entièrement sous la forme AH peu dissociée et seul, le sel est sous forme d'ion $A^{\ominus}$.

$$pK = -pH + \log l$$

$$pK = -pH$$

Il suffit de tracer la courbe du pH, en fonction de la quantité d'acide ajouté dans le sel pour déterminer le point d'équivalence, puis on lit directement sur la courbe le pH de demi-neutralisation.

II - Résultats expérimentaux

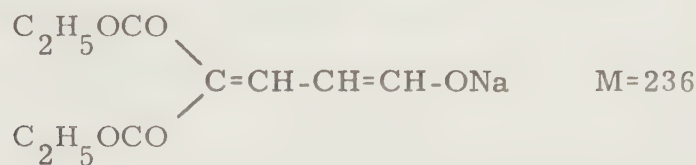
Mode opératoire général

Une prise de 1/100 de mole environ est dissoute dans 50 ml d'eau et 10 ml d'alcool à 95°. On trace la courbe de variation du pH, en fonction de la quantité d'acide ajouté.

- pH mètre Tacussel Type T.S.4.
- référence : Electrode au calomel saturé.
- Electrode de verre

On obtient une courbe classique de neutralisation acide-base.

Dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium.



Nous avons tracé la courbe de neutralisation de
2,052 g de diénolate de sodium par HClN :

Point d'équivalence à 8,8 ml

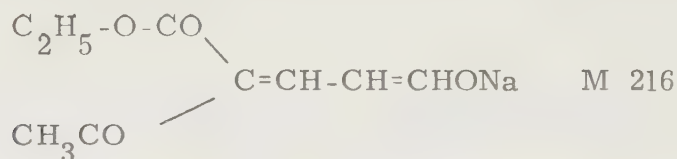
pH de demi-neutralisation 4,84

$$\text{pK} = -4,84 = 5,16$$

$$\text{K} = 1,4 \cdot 10^{-5} + 0,05$$

$$\text{Masse molaire trouvée } \frac{2,052 \times 1000}{8,8} = 233$$

Carbéthoxy-4 acétyl-4 butadiénolate de sodium.



Par neutralisation de 3,15 g d'acétyl-4 carbéthoxy-4
butadiénolate de sodium, nous obtenons :

Point d'équivalence à 14,2 ml

pH de demi-neutralisation 4,44 $\text{K} = 3,5 \cdot 10^{-5}$

$$\text{Masse molaire mesurée } \frac{3,15}{14,2} \times 1000 = 222$$

Diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium.



Par neutralisation de 2,785 g de diacétyl-4,4 butadiénolate de sodium, nous obtenons :

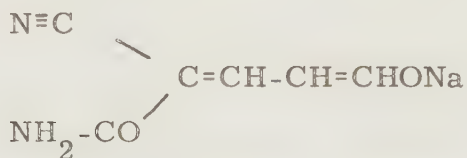
Point d'équivalence à 16,2 ml

pH de demi-neutralisation 4,74

$$K = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Masse molaire mesurée } \frac{2,785}{16,2} \times 1000 = 172$$

Cyano-4 carbamyl-4 butadiénolate de sodium. $C_6H_5N_2O_2Na$.



Les dosages par un acide ne donnent pas de saut de potentiel. Le produit est trop peu soluble dans l'eau.

(Cyclohexylidène-2 dione-1,3)-3 propène-2 olate de sodium.



Le produit est peu soluble dans l'eau. La constante mesurée est environ $2,8 \cdot 10^{-3}$.

Par neutralisation de 1,85 g de diénolate de sodium,

Point d'équivalence à 10 ml

pH de demi-neutralisation 2,55

$$K = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Masse molaire mesurée} \frac{1,85}{10} \times 1000 = 185$$

Ces résultats sont résumés dans le tableau de la page 107.

B - DANS LE N, N DIMETHYLFORMAMIDE

I - Principe

Nous avons voulu vérifier que dans le diméthylformamide, la neutralisation se faisait comme dans l'eau, avec passage de la forme énolate à la forme énol. Il est plus difficile de définir une échelle d'acidité dans le diméthylformamide que dans l'eau. Le diméthylformamide est un solvant plus basique que l'eau, c'est-à-dire qu'il facilite la dissociation des acides faibles par capture de leurs protons. L'étendue de l'échelle de pH dans le diméthylformamide est de 18 unités de pH (71), si on prend une échelle identique à celle de l'eau :
1 unité de pH = 58 mV.

Les résultats que nous avons obtenus sont simplement comparatifs et permettent de déterminer les limites de stabilité des énolates de sodium en solution dans le diméthylformamide.

En général, les pKA des acides du type ROH, mesurés dans le diméthylformamide, sont de l'ordre de (72)

$$pKA = pK(H_2O) + 2 \text{ à } 4$$

II - Résultats expérimentaux

Une prise de (1/1000) de mole environ d'énolate est dissoute dans 40 ml de diméthylformamide anhydre, puis titrée par une solution d'acide perchlorique N/10 dans le N, N diméthylformamide.

-pH mètre Tacussel Type U8, la standardisation se fait en utilisant une solution de $HClO_4$ N/10 pH = 1

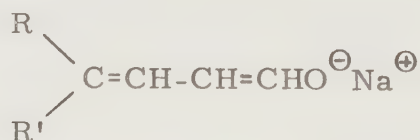
-référence : électrode $Hg/Hg^{++} 10^{-2} M$. décrite

page 131.

-Electrode de verre à remplissage de diméthylformamide.

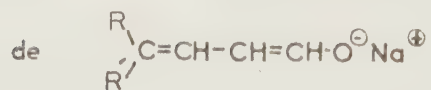
On constate sur les courbes de dosage dans le N, N diméthylformamide que les sauts de potentiel à l'équivalence sont beaucoup plus importants que dans l'eau.

Nous donnons ci-dessous le tableau des mesures dans l'eau et dans le diméthylformamide.



Composés	M. calc.	M. tr.	pH 1/2 neutr. H ₂ O	K H ₂ O	pH 1/2 neutr. D.M.F.	K D.M.F.
R=R'=COOC ₂ H ₅	236	233	4,84	1,4 10 ⁻⁵	9,42	0,38 10 ⁻⁹
R=COOC ₂ H ₅ R'=COCH ₃	216	222	4,44	3,5 10 ⁻⁵	8,27	5,4 10 ⁻⁹
R=R'=COCH ₃	176	172	4,74	1,85 10 ⁻⁵	8,15	7,1 10 ⁻⁹
R=R'=-CO(CH ₂) ₃ CO-	188	185	2,55	2,8 10 ⁻³	-	-

Courbes de dosage dans le D.M.F.

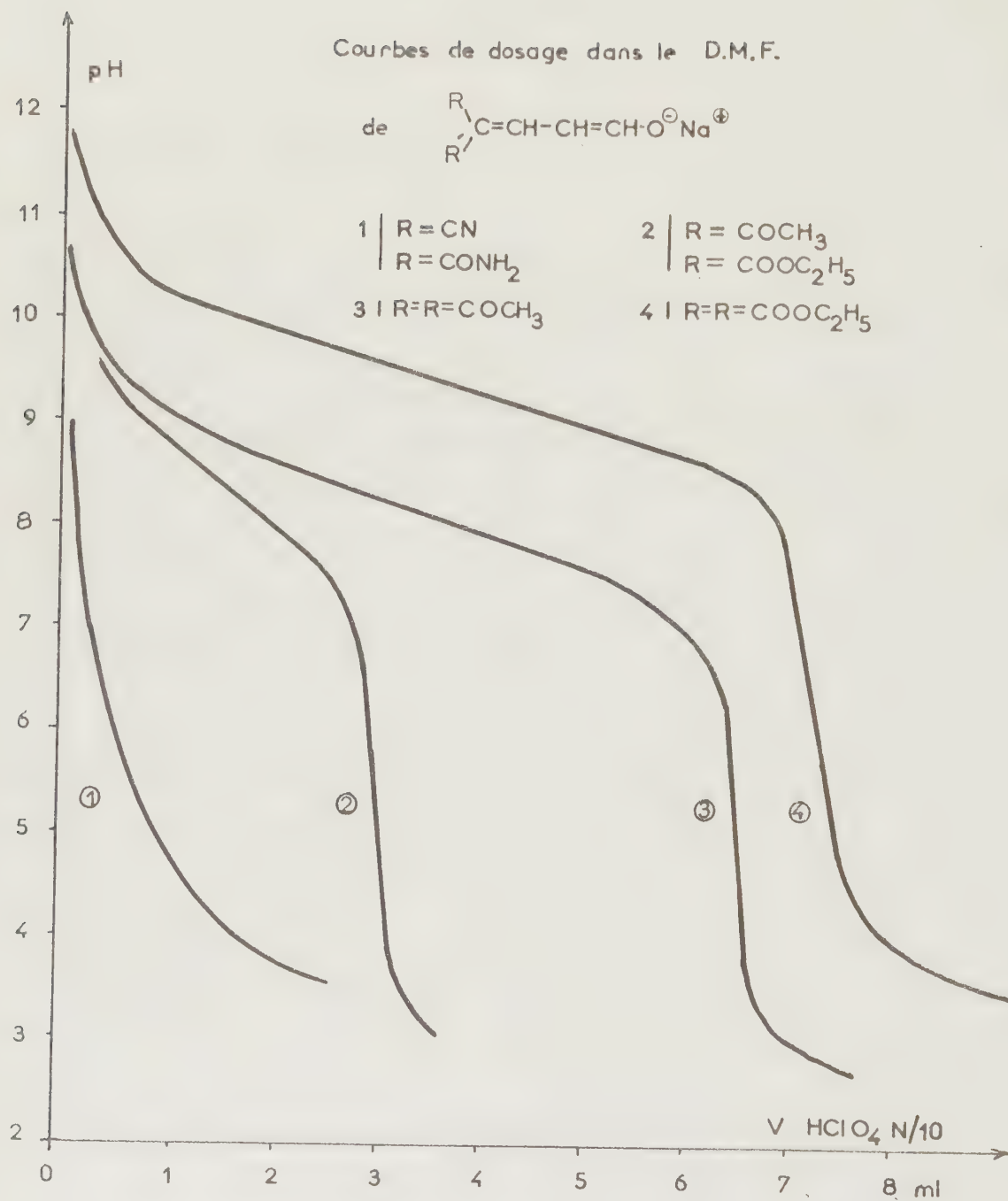


1 | R = CN
| R = CONH₂

2 | R = COCH₃
| R = COOC₂H₅

3 | R = R' = COCH₃

4 | R = R' = COOC₂H₅



CHAPITRE II.

POLAROGRAPHIE

A - PARTIE THEORIQUE

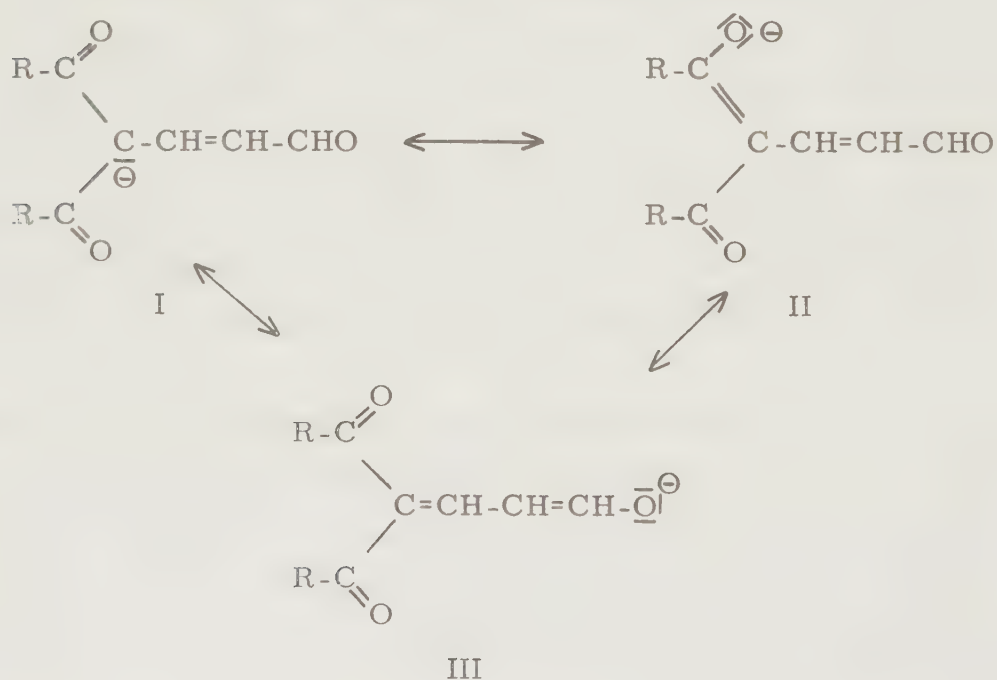
On sait que la polarographie consiste à appliquer entre une micro-électrode à gouttes de mercure et une électrode impolarisable plongées dans une solution diluée d'un composé M. une différence de potentiel croissante. La solution doit contenir un électrolyte indifférent, c'est-à-dire non réductible aux potentiels utilisés, environ cent fois plus concentré que la substance à réduire. Le rôle de l'électrolyte indifférent est de supprimer l'intervention des forces électriques et de rendre la solution conductrice si le composé réductible n'est pas ionique.

Les phénomènes de convection doivent pouvoir être négligés, l'électrode doit être très propre pour éviter les surtensions, ce qui entraîne l'emploi d'une micro-électrode continuellement régénérée. L'intensité du courant est très difficile à calculer, du fait que la micro-électrode est une sphère de rayon

variable et nous nous sommes surtout attachés aux significations des potentiels de demi-vague.

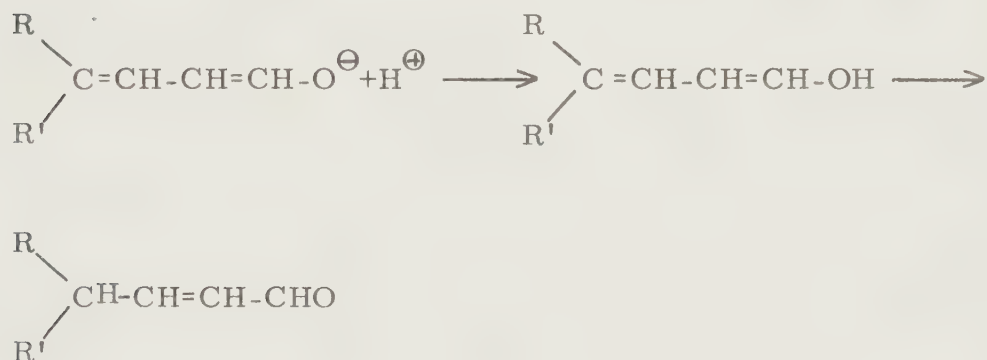
La réduction des aldéhydes (73) (74) (75) (76) (77) et cétones conjuguées (78) se produit avec deux vagues successives correspondant à la réduction de la double liaison carbone-carbone, puis à celle de la fonction carbonyle (79). Si la conjugaison du système augmente, le potentiel de demi-vague se rapproche du zéro, car la réduction est plus facile. Ces réductions sont très sensibles à l'influence du pH et il faut travailler en solution tamponnée :

La polarographie du dicarbéthoxybutadiénolate de sodium va nous confirmer sa structure.



En milieu neutre ou basique, les formes I et II qui présentent une double liaison conjuguée avec la fonction aldéhyde seront facilement réductibles, alors que la forme III qui ne présente pas la fonction aldéhyde sera difficilement réduite.

En milieu acide, la forme énolique disparaît et l'aldéhyde obtenu présente une double liaison conjuguée avec le carbonyle qui doit être facilement réduite.

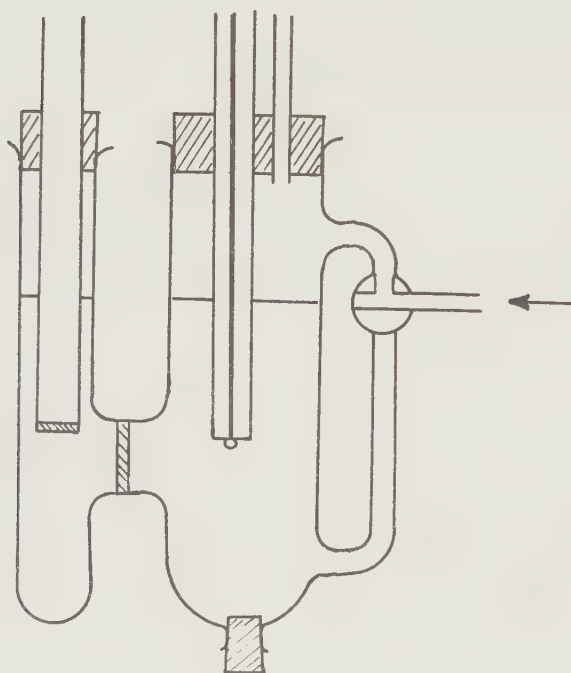


Nous vérifions qu'en milieu basique, l'énolate n'est pas réduit, ce qui confirme la structure III déjà déterminée par RMN et qu'en milieu acide, l'aldéhyde est facilement réduit.

B - PARTIE EXPERIMENTALE

Modes opératoires

Les courbes polarographiques ont été tracées point par point avec un polarographe A. O. I. P. système Du Bellay, à gouttes de mercure. L'électrode au calomel saturé servant d'électrode de référence.



Schémas de la cellule de Mesure.

La substance à étudier est dissoute dans la solution tampon à une concentration de 10^{-3} mole/l, puis la solution est

débarrassée de l'oxygène dissout, par barbotage d'azote durant dix à quinze minutes. Pendant les mesures, la solution est maintenue sous azote.

Le tampon acide est constitué par une solution contenant 75 ml d'acide chlorhydrique N et 25 ml d'alcool à 95°, afin de dissoudre les substances organiques.

Le tampon basique est une solution aqueuse NH_4ClO_4 M/10, NH_4OH M/10.

Résultats

Le tableau ci-après donne les potentiels de demi-vague ainsi que les courants de diffusion exprimés en microampères par millimole et par litre.

En milieu acide, tous les diénolates sont réductibles en une ou deux étapes.

En milieu basique, le dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium n'est pas réduit alors que les autres composés le sont, car en plus de la fonction émol, ils possèdent des fonctions cétoniques α éthyléniques.

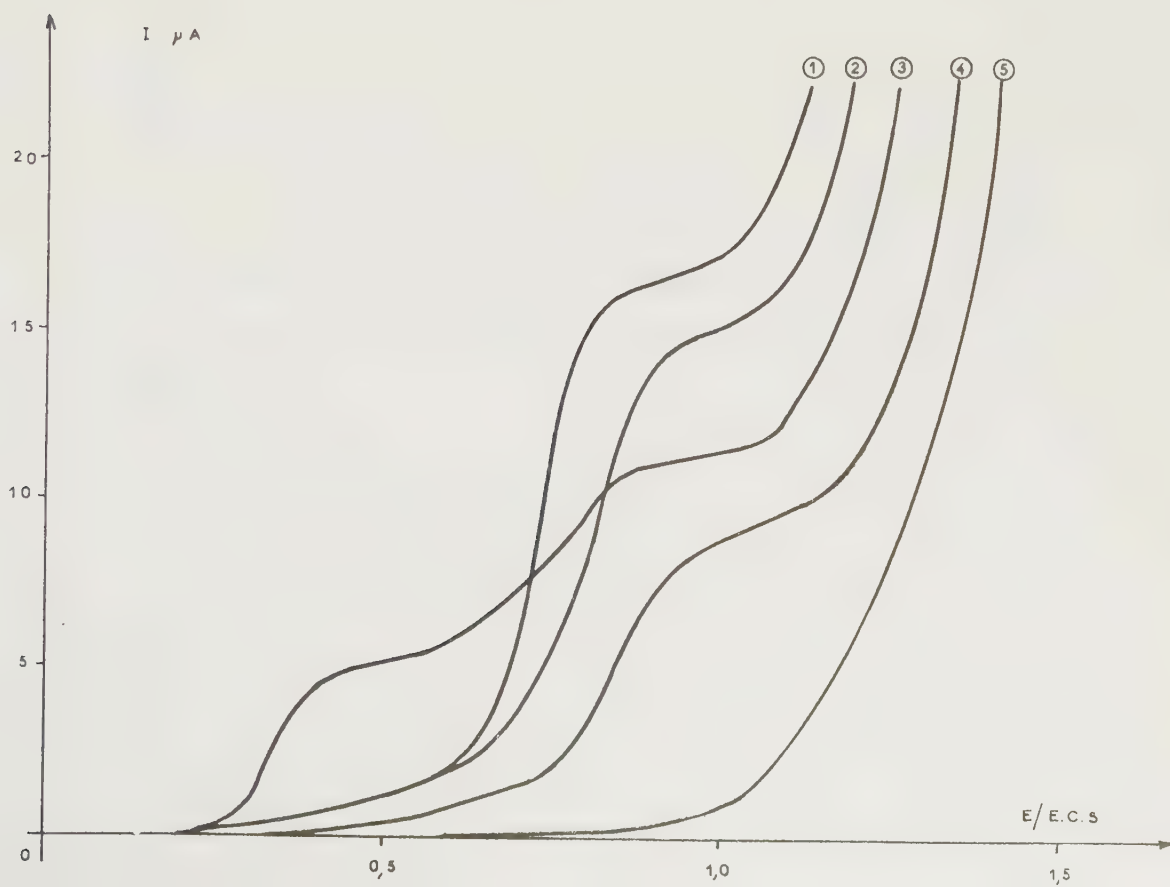
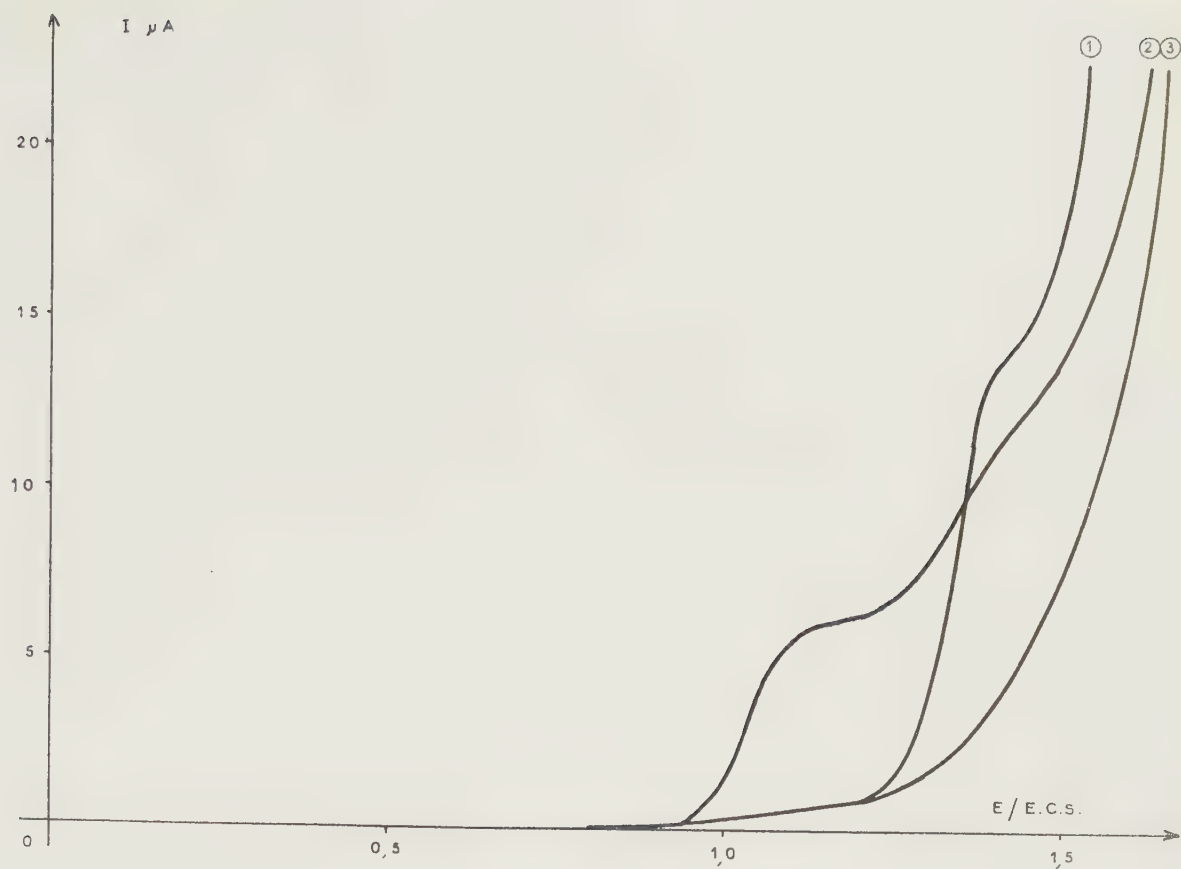
	Solution pH 1		Tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	
Composés	E 1/2	Id.	E 1/2	Id.
Dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium	0, 71	2, 9		
Acétyl-4 carbéthoxy-4 butadiénolate de sodium	0, 77	5, 9		
Diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium	0, 83	12, 3	1, 33	1, 6
(Cyclohexylidène-2 -dione-1, 3)3 propène-2 olate de sodium	0, 34	6, 7	- 1, 03	8, 2
	0, 75	6, 7	- 1, 32	8, 0

Réduction polarographique HClN, Ethanol 3 : 1

- 1 - Diacétyl-4,4 butadiénolate de sodium
- 2 (Cyclohexylidène-2 dione-1,3) 3 propène 2 olate de sodium
- 3 - Electrolyte seul

Réduction polarographique NH_4OH M/10, NH_4ClO_4 M/10

- 1 - Dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium
- 2 - Acétyl-4 carbéthoxy 4 butadiénolate de sodium
- 3 (Cyclohexylidène 2 dione-1,3)-3 propène-2 olate de sodium
- 4 - Diacétyl-4,4 butadiénolate de sodium
- 5 - Electrolyte seul



CHAPITRE III.

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES DIENOLATES ET DES DIENAMINES

A - PARTIE THEORIQUE

Les diénolates alcalins que nous avons préparés sont oxydables électro-chimiquement dans le N, N. diméthylformamide. Nous avons d'abord tenté cette oxydation dans l'eau sur électrode à gouttes de mercure, puis sur électrode de platine tournante mais sans résultat. Nous avons ensuite essayé l'acétonitrile dont le domaine d'électroactivité est plus étendu que celui de l'eau : la vague d'oxydation existe, mais elle est mal définie. Nous avons effectué toutes nos mesures dans le N, N diméthylformamide, où les vagues d'oxydation sont définies et reproductibles.

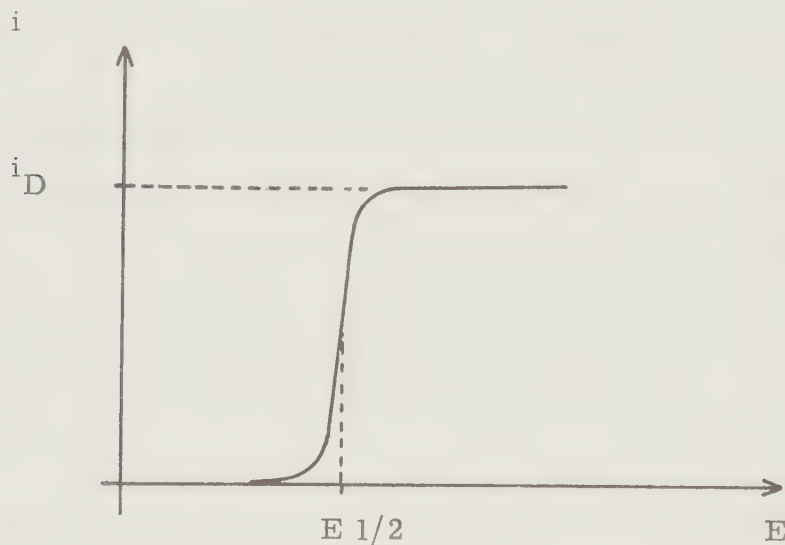
1) Courbes Intensité-potentiel.

Rappelons brièvement les données théoriques de ces courbes (80).

Pour une oxydation anodique telle que



Si l'on fait croître progressivement le potentiel E de l'anode, on constate que l'intensité du courant d'électrolyse croît en même temps. On peut tracer la courbe $i = f(E)$ qui croît en fonction de E , car on augmente la vitesse de décharge des ions jusqu'au moment où la concentration des ions au voisinage de l'électrode tend vers 0; le courant est alors limité par la vitesse de diffusion et une nouvelle augmentation du potentiel est sans effet sur l'intensité.



Lorsqu'on réalise une électrolyse en régime de diffusion stationnaire et lorsque les vitesses des réactions chimiques secondaires sont grandes devant celles des échanges d'électron :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Log} \frac{i}{i_D - i}$$

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague

R : constante des gaz parfaits

F : Faraday = 96500 cb

n : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique

i_D : courant de diffusion

α : coefficient compris entre 0 et 1 qui tient compte de la vitesse de la réaction électrochimique.

$$E = E_{1/2} + \frac{0,058}{\alpha n} \times \text{Log} \frac{i}{i_D - i}$$

La courbe $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ est une droite dont la pente permet la détermination de n lorsque le système est rapide, c'est-à-dire $\alpha = 1$.

Si le système est lent, on ne peut déterminer que le produit αn et l'on est obligé de recourir à la coulométrie pour déterminer n .

La mesure de l'intensité du courant de diffusion constitue une excellente méthode de dosage car :

$$i_D = K_D \times \text{concentration}$$

K_D : coefficient de diffusion dépendant de la température de l'agitation et des dimensions de l'électrode.

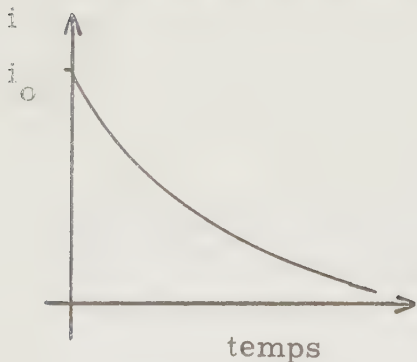
2) Coulométrie

Nous avons utilisé la coulométrie directe à potentiel contrôlé. Le potentiel de l'électrode où s'effectue la réaction est imposé et maintenu constant. Le potentiel est fixé sur le palier de diffusion afin d'avoir l'intensité la plus grande possible. La concentration du composé électroactif décroît constamment, le palier de diffusion s'abaisse et l'intensité du courant tend vers zéro en même temps que la concentration.

La loi de variation de i en fonction du temps est exponentielle, la fin de réaction ($i=0$ $c=0$) n'est atteinte qu'au bout d'un temps théoriquement infini. La quantité d'électricité nécessaire pour réaliser la réaction est :

$$Q = \int_0^{\infty} i dt.$$

On peut mesurer Q par planimétrie de l'aire comprise entre la courbe et l'axe $i=0$, mais on peut aussi calculer cette aire sans prolonger l'électrolyse jusqu'à la fin de la réaction.



$$i = i_0 e^{-At}$$

$$\text{Log } i = \text{Log } i_0 - At$$

$$Q = \int_0^{\infty} i_0 e^{-At} = \frac{i_0}{A}$$

$$Q = \frac{i_0}{2,3 A}$$

si l'on utilise les logarithmes décimaux.

3) Résultats obtenus

Nous avons déterminé les potentiels de demi-vague par rapport à l'électrode $\text{Hg}/\text{Hg}^{++} 10^{-1} \text{ M}$, (81) (82) (83).

Nous avons vérifié que l'intensité du courant était proportionnelle à la concentration et mesuré le coefficient de diffusion $K_D = \frac{i_D}{c}$ en $\mu \text{ A.l/mole}$.

Pour les diénolates de sodium, nous avons constaté que la transformée $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ n'était pas une droite, ce qui peut provenir de deux causes principales :

a) si le produit de réaction est susceptible de perdre ou de capter des ions H^+ directement ou par l'intermédiaire du solvant, il y a une variation de pH au voisinage de l'électrode et une déformation de la vague de diffusion. Pour éviter ce phénomène, nous avons utilisé divers tampons.

En présence du couple pyridine/pyridinium et à fortiori en milieu $\text{HClO}_4, 1 \text{ N}$, les diénolates sont incolores et non électroactifs.

Nous avons essayé divers tampons qui ont été étudiés dans le D.M.F. par G. DEMANGE-GUERIN et J. BADOZ-LAMBLING (82). Ces tampons sont constitués par une amine 10^{-1} N et son perchlorate 10^{-1} N , dont les pK dans le D.M.F. rapportés à une échelle identique à celle de l'eau sont :

pyridine	$pK\ H_2O = 5,2$
triethanolamine	$pK\ H_2O = 7,9$
éthanolamine	$pK\ H_2O = 9,5$
diphénylguanidine	$pK\ H_2O = 10,0$
N. butylamine	$pK\ H_2O = 11,1$
pipéridine	$pK\ H_2O = 11,1$

Les vagues d'oxydation sont très déformées par l'emploi des tampons à base d'amines organiques, vraisemblablement à cause de réactions semblables à celles que nous avons décrites page 84.

En milieu acide acétique/acétate de sodium, le produit est oxydable au même potentiel qu'en milieu $Li\ Cl\ O_4$, la transformée $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ est une droite de pente 0,24 V par unité de $\log IO$, mais la vague obtenue étant moins intense et moins bien définie qu'en milieu perchlorate de lithium, nous avons renoncé à travailler en milieu tamponné.

b) Le N, N diméthylformamide est un solvant peu dissociant et il est possible que la vitesse de dissociation intervienne dans la réaction et modifie la vague de diffusion . Nous avons vérifié cette hypothèse de la manière suivante : nous avons tracé les courbes intensité potentiel des dicarbéthoxy-4,4 butadiénolates de sodium, de baryum et de cuivre.

La vague du sel de baryum n'est que peu perturbée par rapport à celle du sodium, le palier de diffusion étant légèrement plus en pente.

La vague du sel de cuivre est fortement perturbée ce qui est en accord avec le fait que les composés du baryum sont très légèrement plus covalents que ceux du sodium et que les composés du cuivre sont beaucoup plus covalents.

Les diénamines, par contre, présentent une transformée $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ qui est une droite dont la pente est d'environ $58 \frac{mV}{\text{unité de } \log 10}$.

$$\alpha n = 1 \quad \text{si } \alpha = 1 \quad n = 1$$

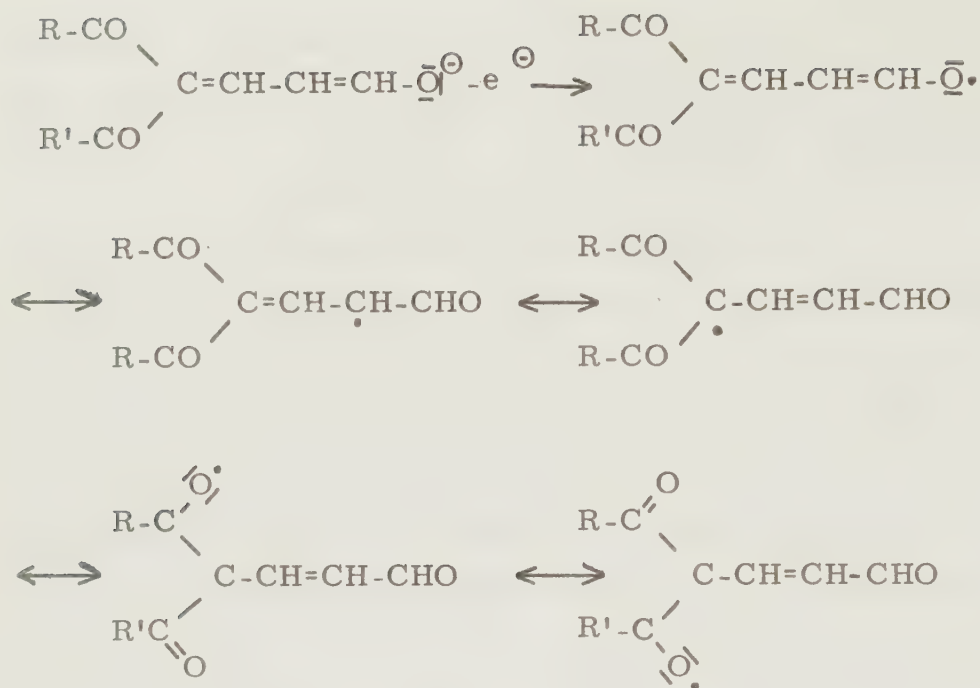
Par coulométrie à potentiel contrôlé, nous avons déterminé que les diénolates s'oxydaient avec perte d'un seul électron, c'est-à-dire formation d'un radical libre.

Nous avons vérifié en traçant $i = f(E)$ en cours de réaction qu'il n'apparaissait pas de produit secondaire oxydable au cours de la réaction.

4) Structure des radicaux libres obtenus

a) butadiénolates alcalins.

La décharge des diénolates avec perte d'un seul électron conduit à un radical libre ayant plusieurs structures mésomères possibles.



La formation de radicaux libres a été mise en évidence dans l'oxydation chimique de la phénotiazine par MICHAELIS, GRANICLE et SCHUBERT (84), puis dans l'oxydation électrochimique par J.P. BILLON, G. CAUQUIS et J. COMBRISSE (85). Ces observations ont été faites en conduisant l'électrolyse directement dans la cavité d'un appareil de résonance paramagnétique électronique, ce qui a permis par l'étude de la structure du spectre de déterminer la structure du radical.

Nous n'avons pas pu effectuer l'électrolyse dans une cavité de R.P.E., faute de matériel, mais nous avons mis en évidence la présence de radicaux libres dans les solutions

d'électrolyse. Plusieurs heures après électrolyse, les butadiénolates de sodium donnent un signal de R.P.E. très fin, l'intensité de signal décroît avec la concentration, mais il n'y a pas de variation de la largeur de raie et pas de structure fine.

L'absence de structure fine dans les radicaux libres met en évidence un échange rapide des électrons célibataires des butadiénolates de sodium oxydé. N'ayant pu mettre en évidence une structure fine dans les spectres de R.P.E., nous ne pouvons pas donner la structure des radicaux libres obtenus.

b) diénamines

Les diénamines que nous avons oxydées sont des molécules neutres et l'arrachement d'un électron conduit à un radical cation.



Nous avons mis en évidence la présence de radicaux libres dans l'oxydation des énamines, mais ceux-ci semblent moins stables que ceux des diénolates de sodium, car les signaux de R.P.E. sont moins intenses; par contre, nous avons observé un début de structure fine à trois composantes qui semble montrer que l'électron célibataire est sur l'atome d'azote. Nous ne pouvons pas affirmer de structure, car du fait de la faible concentration en radicaux libres, nous avons utilisé une forte modulation

et une grande amplification qui risquent de cacher une partie de la structure fine: seule, une électrolyse dans la cellule de mesure permettrait d'avoir des résultats certains.

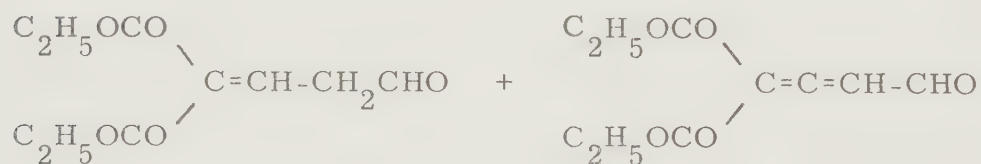
5) Etude des produits de la réaction.

Nous avons montré que la réaction électrochimique conduisait à des radicaux libres ayant une durée de vie non négligeable puisqu'il subsiste un signal de R. P. E. plusieurs heures après l'électrolyse et dans le cas du diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium, plusieurs jours après l'électrolyse.

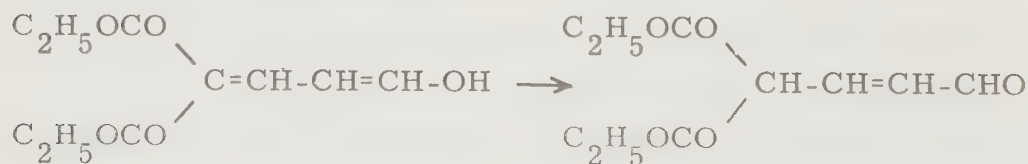
Les radicaux libres préparés par électrolyse ne se conservant pas, nous avons essayé d'établir la structure de leurs produits de transformation. Nous avons surtout étudié le dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium.

Les radicaux libres peuvent :

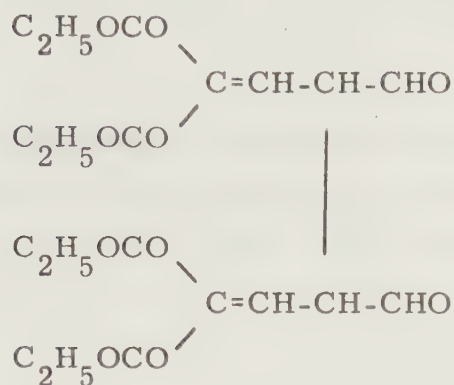
- se dismuter :



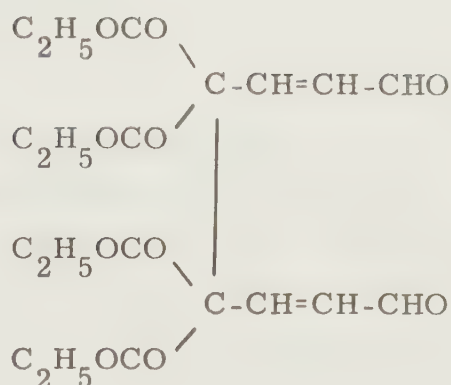
- capturer un atome d'hydrogène :



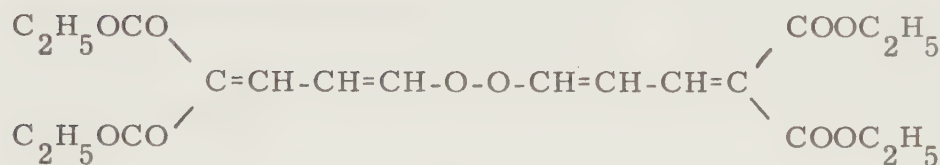
- se coupler :



I



II



III

Le produit d'oxydation du dicarbéthoxy-4,4 butadiéno-
late de sodium donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone dont l'ana-
lyse correspond exactement à $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-$
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ou à une structure mésomère, ou à une structure
dimère. Le rendement en dinitro-2,4 phénylhydrazone étant
voisin de 100 %, nous pouvons exclure la possibilité de couplage
par les oxygènes qui conduit à des produits du type III sans fonc-
tion aldéhyde, de même que la capture d'hydrogène qui modifie-
rait la composition centésimale. En plus des produits de cou-
plage I, II et III que nous avons représenté, il existe d'autres
possibilités de couplage, conduisant à des dimères dissymétri-
ques, ceux où l'oxygène servirait de liaison sont à rejeter car

ils changeraient la composition centésimale de la dinitro-2,4 phénylhydrazone et le rendement de sa préparation.

La masse moléculaire des dinitro-2,4 phénylhydrazones déterminée par cryométrie dans l'acide acétique est de l'ordre de 720, ce qui correspond à une structure dimère. Par chromatographie sur plaques d'alumine, nous avons mis en évidence la présence de plusieurs produits. Il y a un produit principal correspondant à 80 % de la masse totale et quatre produits en quantité beaucoup plus faible, mais que nous n'avons pas pu séparer par cristallisation. La résonance paramagnétique électronique montre que, même dans les dinitro-2,4 phénylhydrazones il reste des radicaux libres, après un mois de conservation.

Le spectre U.V. de la dinitro-2,4 phénylhydrazone présente un maximum d'absorption à 363 m μ ce qui correspond à une dinitro-2,4 phénylhydrazone non conjuguée (86), c'est-à-dire que la structure I est la plus probable.

6) Conclusions

Nous avons mis en évidence une oxydation de diénolates alcalins avec formation de radicaux libres. Les radicaux libres obtenus se couplent difficilement du fait de l'encombrement stérique des molécules et il reste des radicaux libres dans les solutions d'oxydation. Nous avons vérifié que cette oxydation n'était pas particulière aux composés que nous avons préparés, car elle a lieu avec des composés plus simples tel que l'acétyl acétonate de sodium mais elle est dans ce cas, plus difficile.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

1) Solvant

Dans toutes nos oxydations, nous avons utilisé du N, N diméthylformamide technique purifié comme suit :

- séchage 24 heures sur potasse
- distillation sous vide à la trompe à eau
- séchage par percolation sur résine "Dow Desiccant 812".

Nous obtenons ainsi un diméthylformamide qui titre moins de 0,3 g/l d'eau (dosage par la méthode de KARL FISCHER).

Nous ajoutons du perchlorate de lithium anhydre comme électrolyte support 10^{-1} M.

2) Electrodes

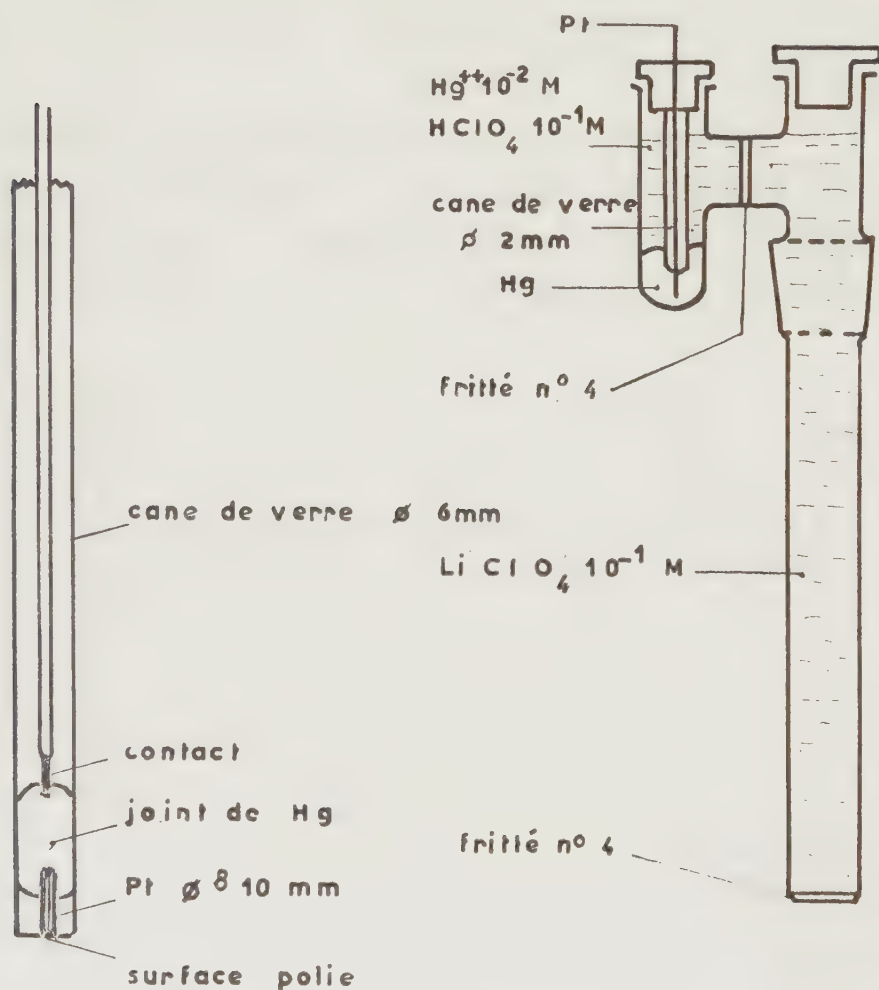
Nous avons utilisé l'électrode de référence, préconisée par GORMAN (81), système $\text{Hg}/\text{Hg}^{++} 10^{-2}$ M, acide perchlorique 10^{-1} M dans le diméthylformamide. Cette électrode a été vérifiée comme étant rapide et réversible par G. DEMANGE-GUERIN et J. BADOZ-LAMBLING (82). L'électrode elle-même est isolée de la solution d'électrolyse par un pont de $\text{Li Cl O}_4 10^{-1}$ M dans le diméthylformamide (voir schémas).

Le pont doit être remplacé après chaque mesure, pour éviter de souiller l'électrode de référence.

L'électrode indicatrice est une électrode tournante de platine poli de 0,8 mm de diamètre, semblable à celle décrite par

BILLON (87) (voir schémas). Après chaque mesure, l'électrode est régénérée par polissage sur du papier émeri fin.

L'électrode auxiliaire est constituée par un fil de platine plongeant dans la solution, lors du tracé des courbes intensité potentiel. Les électrodes de coulométrie sont des plaques de platine de 20 cm^2



- Schéma de l'électrode de référence -

3) Appareils de Mesure

- Les intensités ont été enregistrées avec un graphisplot Sefram, type GRVAMC de 1000 Ω de résistance interne.

- Les potentiels ont été vérifiés avec un millivoltmètre Tacussel, type U 8.

Nous avons utilisé comme source un potentiostat Tacussel, type ASA 100, commandé par un potentiomètre hélicoïdal de 100 mV/mn.

4) Résultats expérimentaux

Dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium.

$$E_{1/2} = 0,17 \text{ V.}$$

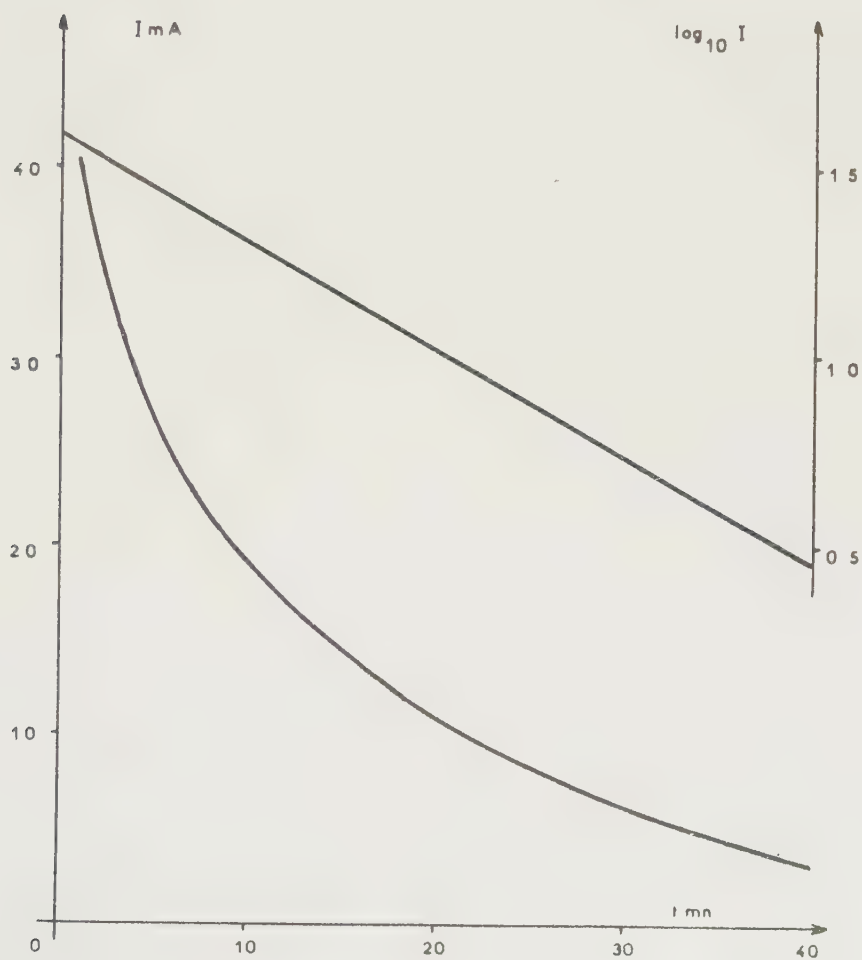
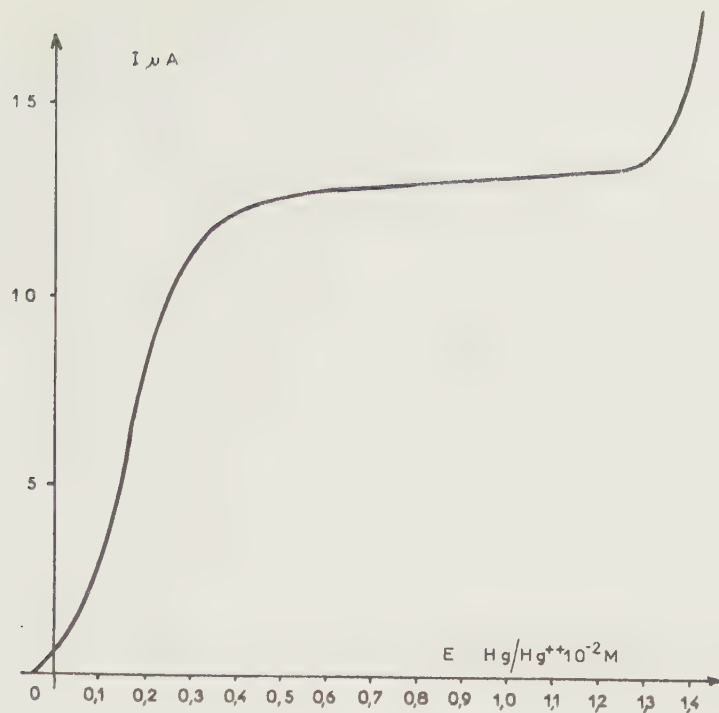
La courbe $c = f(i)$ est une droite de pente $K = 2,26 \cdot 10^{-6}$
A/millimole.

La coulométrie est effectuée à 0,9 V avec une prise de
87,4 mg, soit $3,7 \cdot 10^{-4}$ moles.

$$\log I_o = 1,59 \quad I_o = 39 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,466 \cdot 10^{-3} \text{ unités de log/seconde.}$$

$$Q = 36,4 \text{ cb} = 3,76 \cdot 10^{-4} \text{ F.}$$



Carbéthoxy-4 acétyl-4 butadiénolate de sodium.

$$E_{1/2} = 0,14 \text{ V.}$$

La courbe $c = f(i)$ est une droite de pente $K = 2,02 \cdot 10^{-6}$
A/millimole .

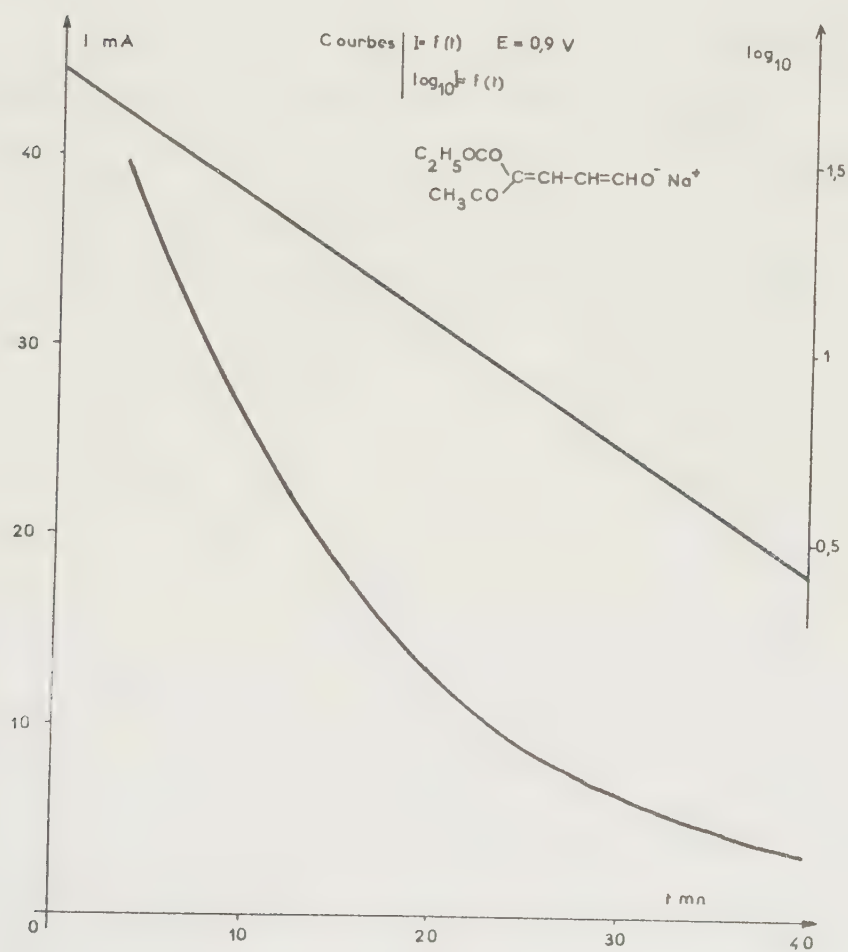
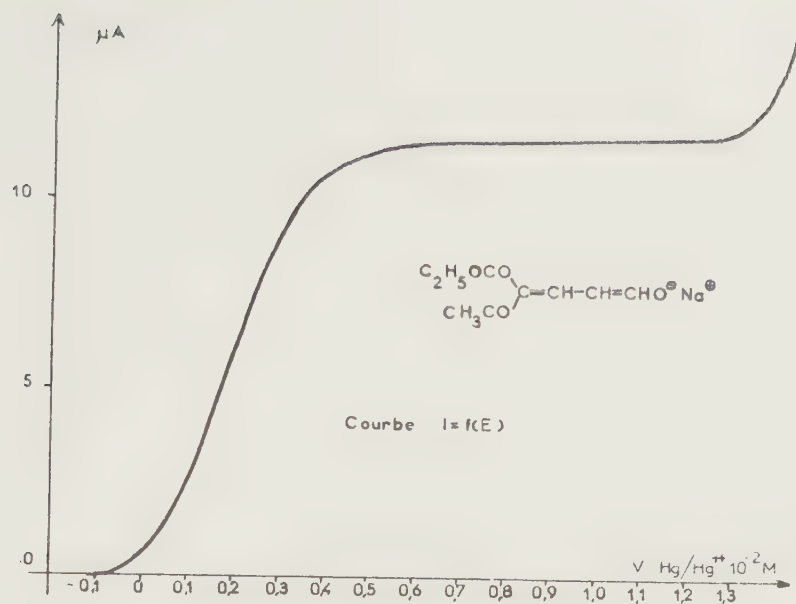
La coulométrie est effectuée à 0,9 V avec une prise de
98,4 mg soit $0,48 \cdot 10^{-3}$ mole.

$$\log I_o = 1,73$$

$$I_o = 53,6 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,55 \cdot 10^{-3}$$

$$Q = 46,6 \text{ cb} = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ F.}$$



Diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium.

$$E_{1/2} = 0,19 \text{ V.}$$

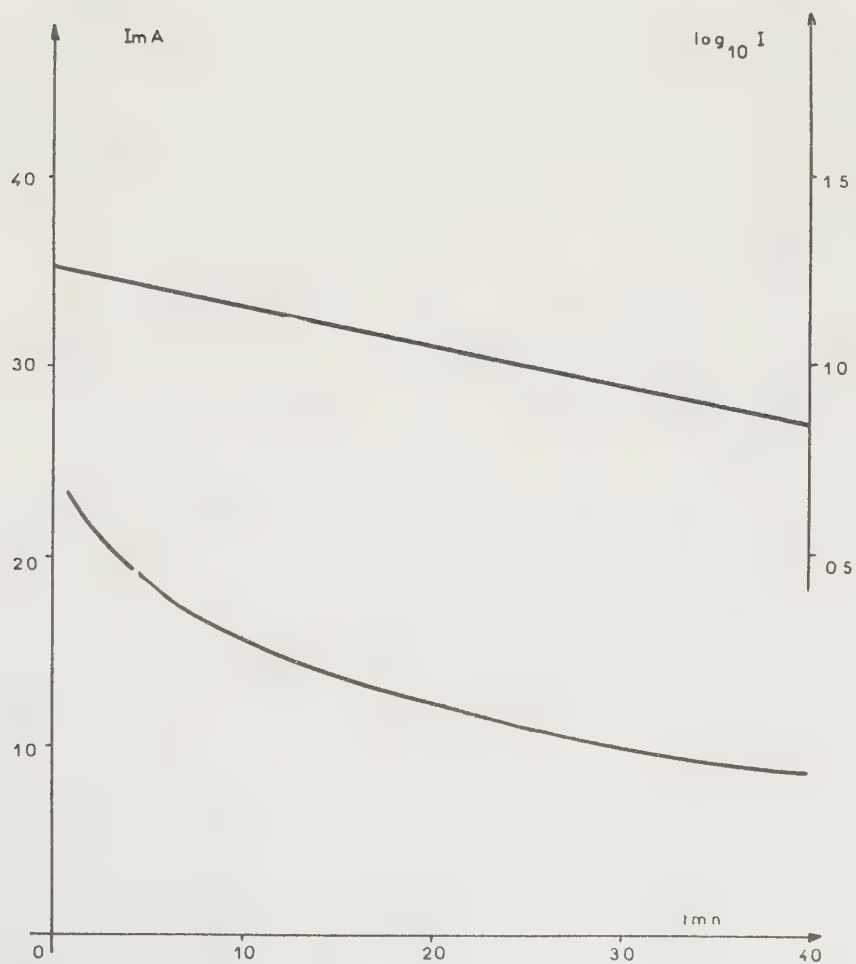
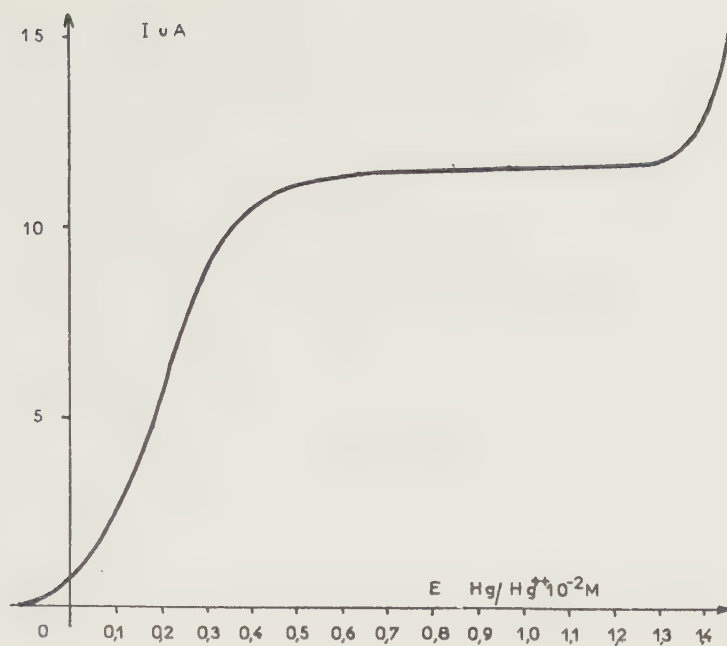
La courbe $c = f(i)$ est une droite de pente $K = 3,04 \cdot 10^{-6}$
A/millimole.

La coulométrie est effectuée à 0,9 V avec une prise de
88 mg soit $0,50 \cdot 10^{-3}$ mole.

$$\log I_o = 1,25 \quad I_o = 17,8 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,167 \cdot 10^{-3} \text{ unité de log/seconde.}$$

$$Q = 45,6 \text{ cb} = 0,474 \cdot 10^{-3} \text{ F.}$$



Cyano-4 carbamyl-4 butadiénolate de sodium.

$$E_{1/2} = -0,05 \text{ V.}$$

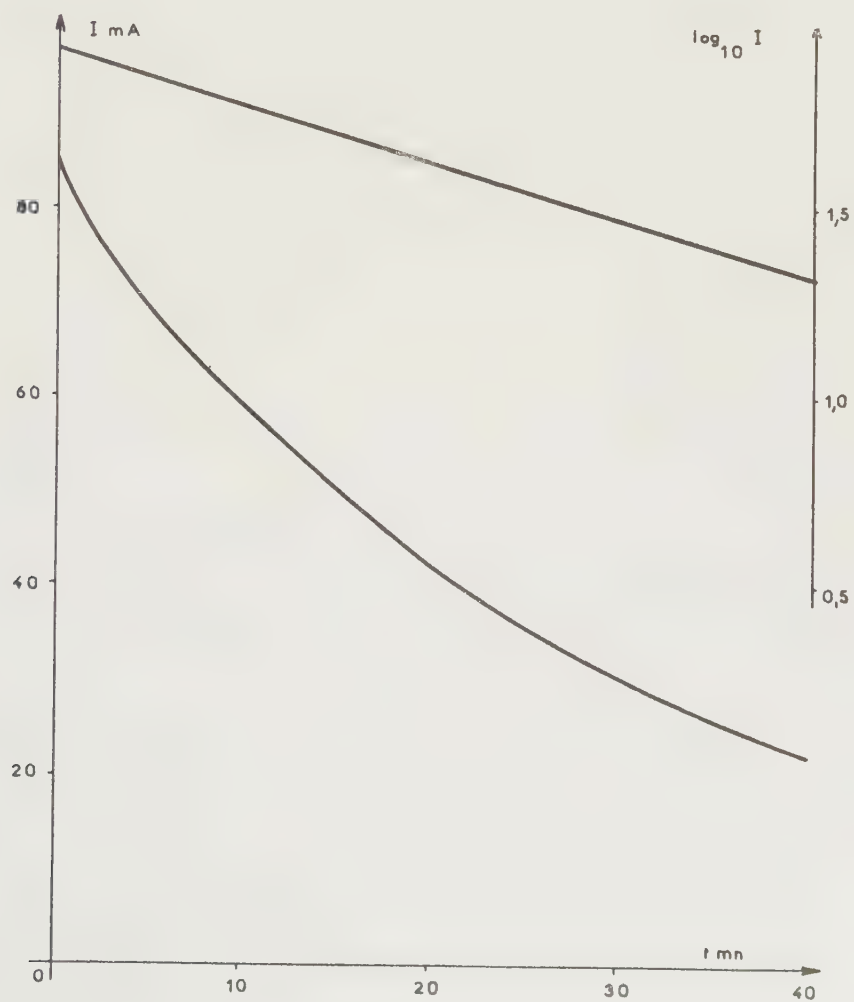
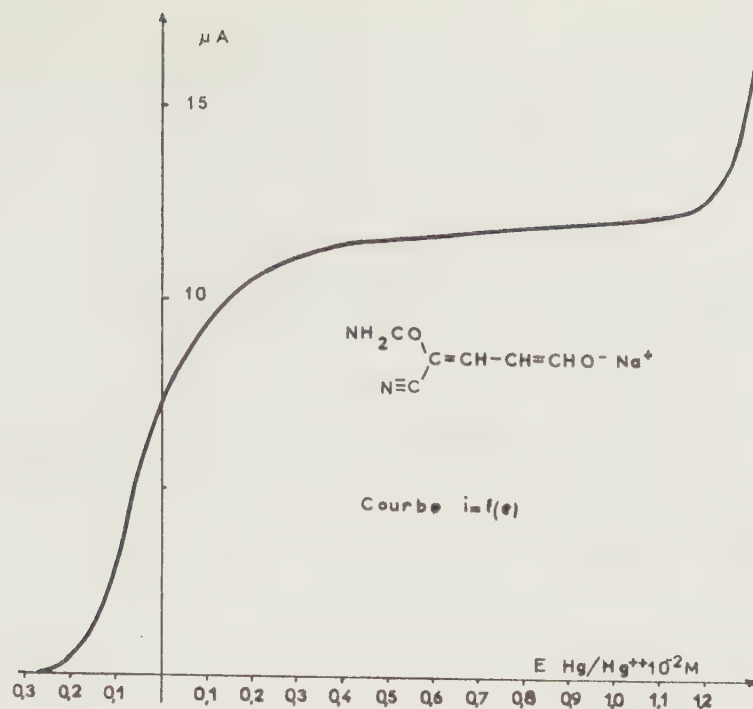
La courbe $c = f(i)$ est une droite de pente $K = 1,40 \cdot 10^{-6}$
A/ millimole.

La coulométrie est effectuée à + 0,6 V avec une prise
de 282 mg, soit $1,76 \cdot 10^{-3}$ moles.

$$\log I_o = 1,92 \quad I_o = 84 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,250 \cdot 10^{-3} \text{ unité de log/seconde}$$

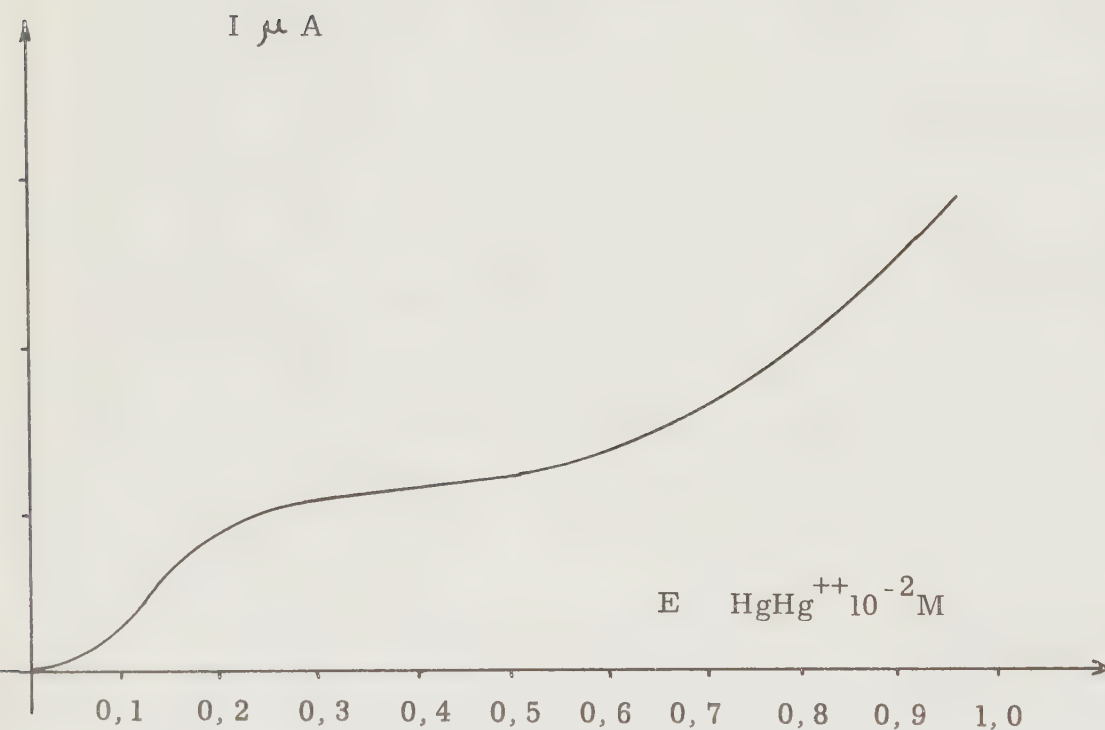
$$Q = 146 \text{ cb} \quad 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ F.}$$

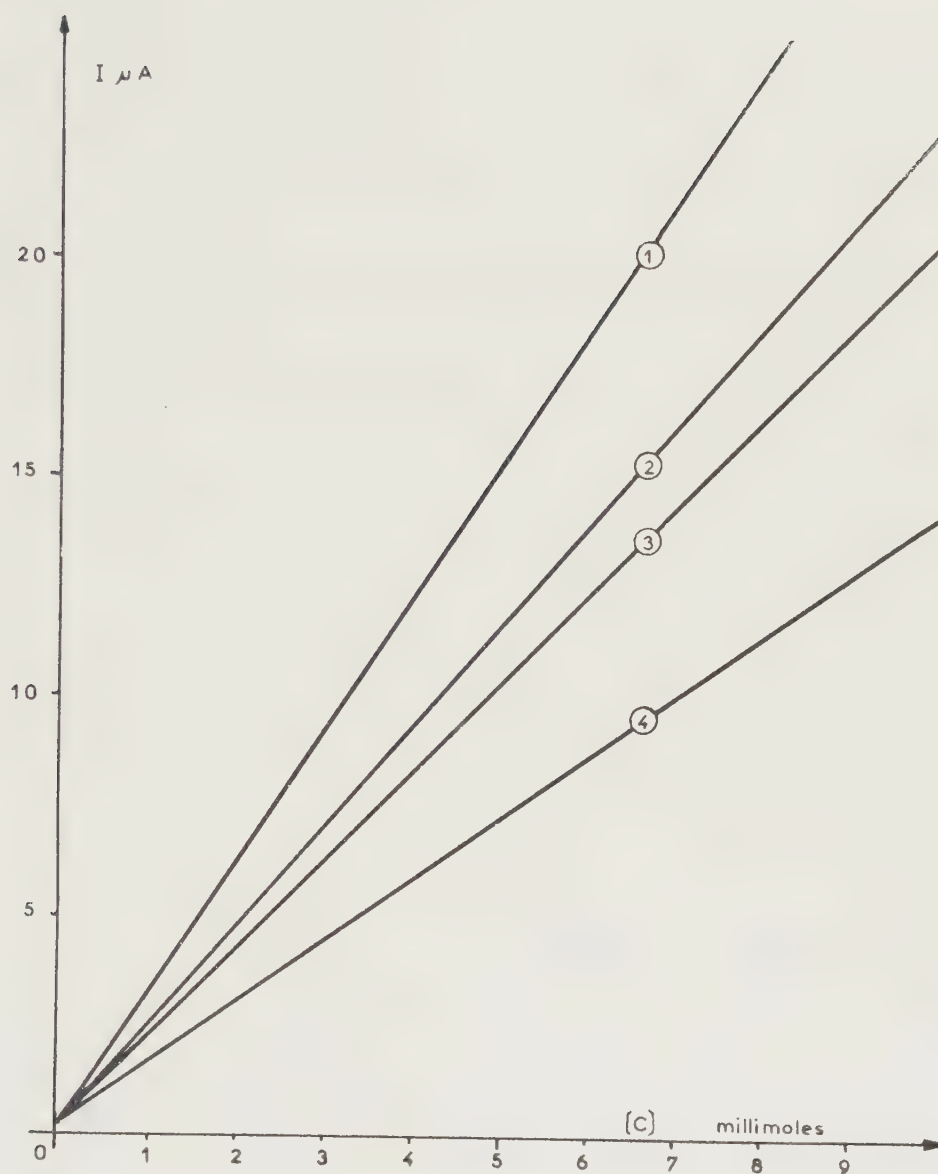


(cyclohexylidène-2 dione-1,3)-3 propénolate de sodium.

$$E_{1/2} = 0,13 \text{ V.}$$

Nous n'avons pas pu mesurer le coefficient K, ni effectuer de coulométrie car ce composé est trop peu soluble dans le diméthylformamide.





Courant de diffusion en fonction de la concentration

- 1 - Diacétyl-4,4 butadiénolate de sodium.
- 2 - Dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium.
- 3 - Carbéthoxy-4 Acétyl-4 butadiénolate de sodium.
- 4 - Cyano-4 Carbamyl-4 butadiénolate de sodium.

Dicarbéthoxy-4, 4 pyrrolidino-1 butadiène-1, 3.

$$E_{1/2} = 0,38 \text{ V.}$$

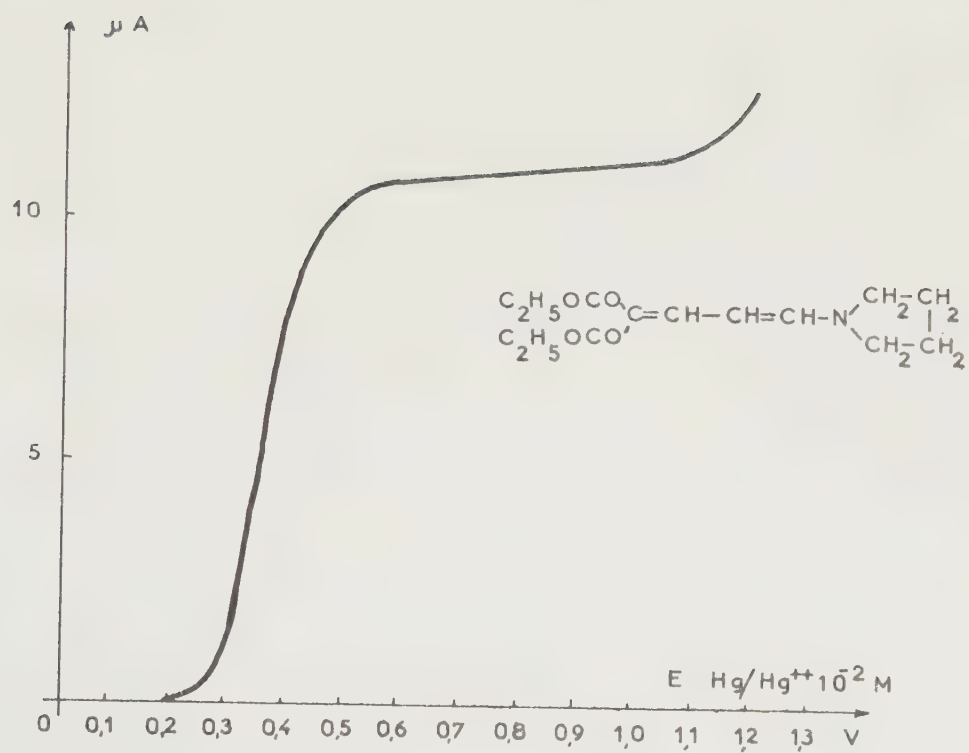
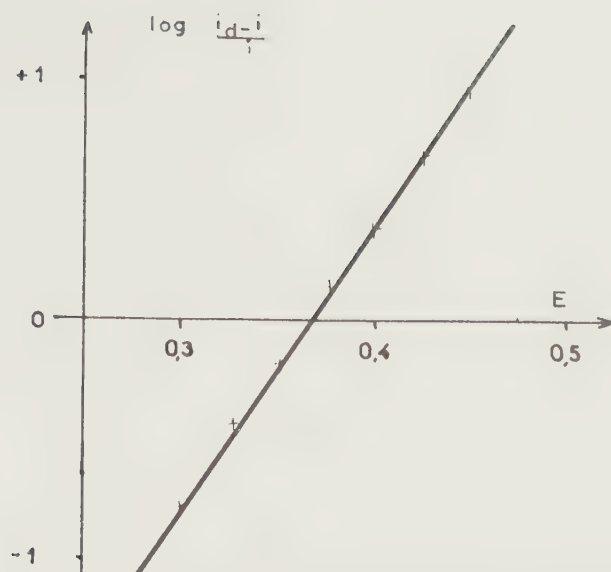
La courbe $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ est une droite de pente
58 m V/U. de $\log \propto n=1$.

La coulométrie est effectuée à + 0,9 V avec une prise de
399 mg soit $1,50 \cdot 10^{-3}$ moles.

$$\log I_0 = 1,86 \quad I_0 = 73 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ unité de log/seconde}$$

$$Q = 151 \text{ cb} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ F.}$$



Cyano-4 phényl-4 pyrrolidino-1 butadiène-1, 3.

$$E_{1/2} = 0,22 \text{ V}$$

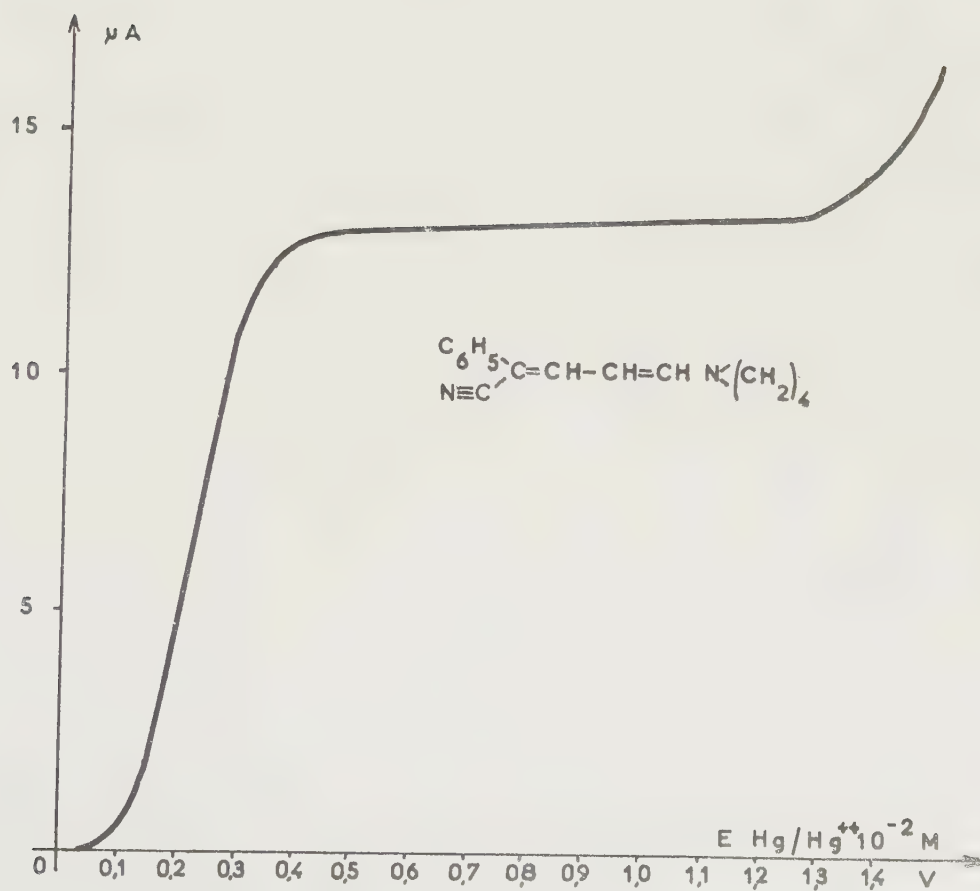
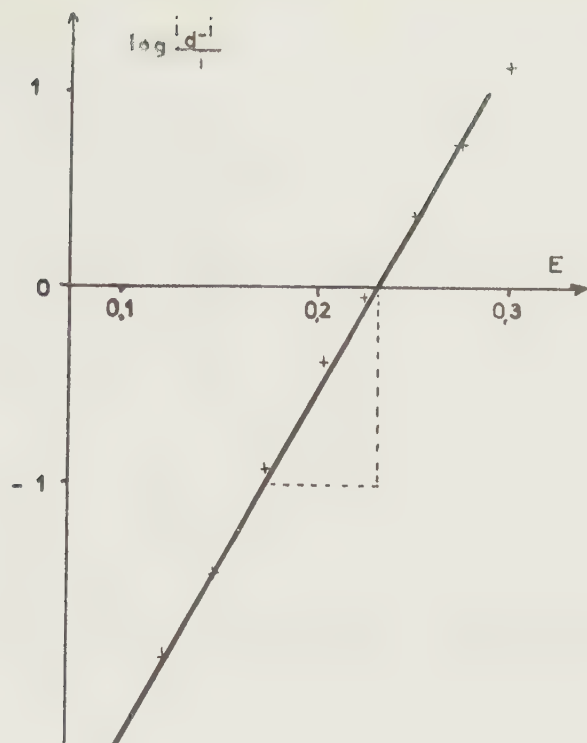
La courbe $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ est une droite de pente
58 m V/U. de $\log \frac{i}{i_D - i}$ $\alpha_n = 1$.

La coulométrie est effectuée avec une prise de 453
mg, soit $2,02 \cdot 10^{-3}$ mole.

$$\log I_o = 2,03 \quad I_o = 107 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,195 \cdot 10^{-3} \text{ unité de log/seconde.}$$

$$Q = 238 \text{ cb} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ F.}$$



Cyano-4 phényl-4 pipéridino-1 butadiène-1, 3.

$$E_{1/2} = 0,155 \text{ V.}$$

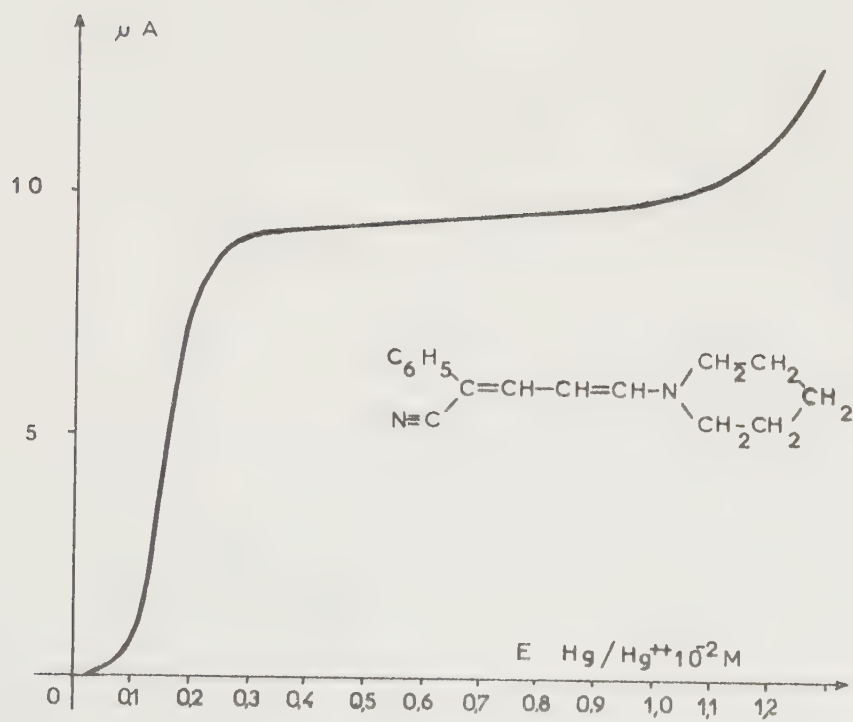
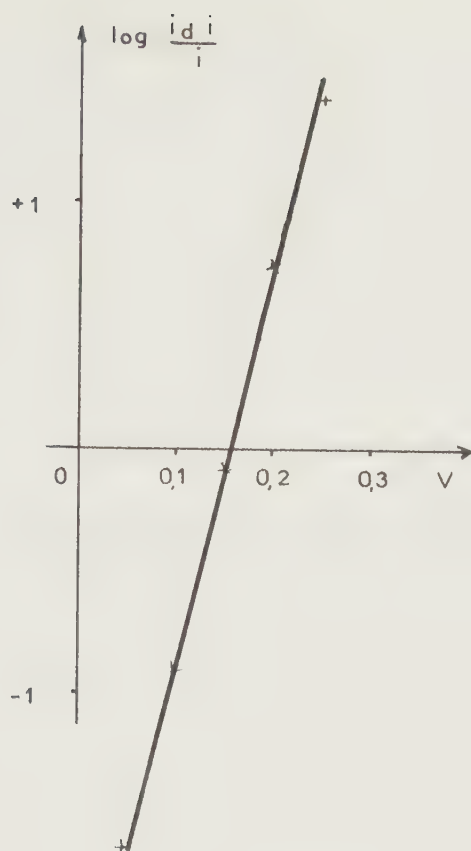
La courbe $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ est une droite de pente 58 m V/U. de $\log \propto n=1$.

La coulométrie est effectuée à + 0,9 V avec une prise de 113 mg, soit $0,475 \cdot 10^{-3}$ mole.

$$\log I_0 = 1,725 \quad I_0 = 53 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

$$A = 0,443 \cdot 10^{-3} \text{ unité de log/seconde}$$

$$Q = 52 \text{ cb} = 0,50 \text{ F.}$$



Cyano-4 phényl-4 morpholino-1 butadiène-1, 3.

$$E_{1/2} = 0,19 \text{ V}$$

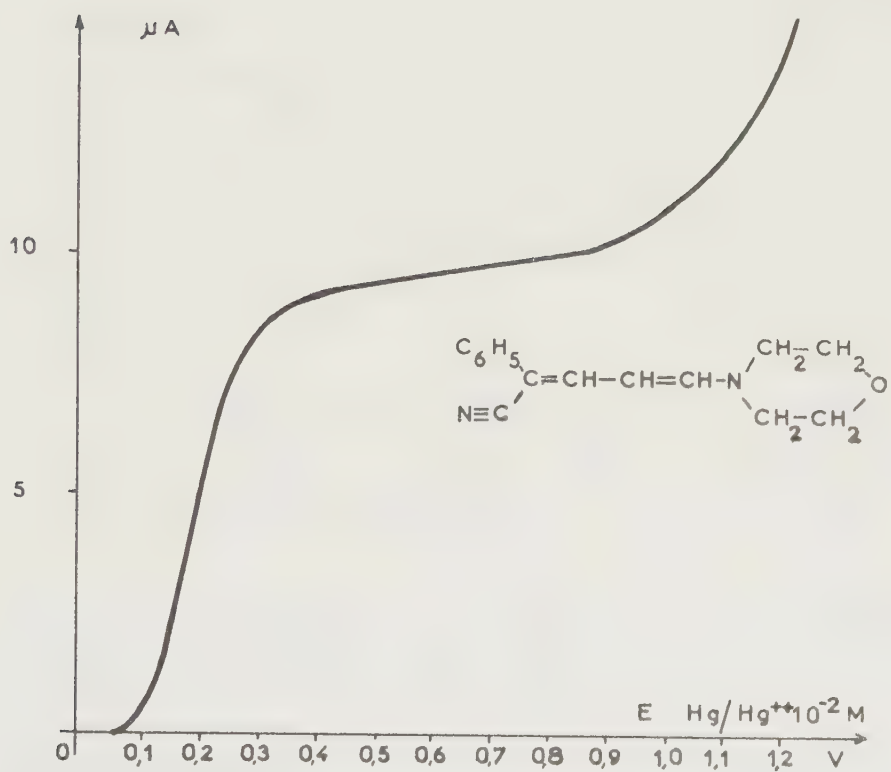
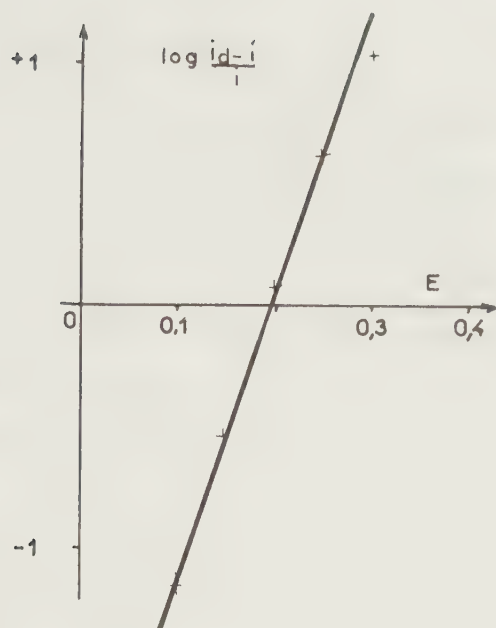
La courbe $\log \frac{i}{i_D - i} = f(E)$ est une droite de pente 89 m V/U. de $\log \alpha n = 0,75$

La coulométrie est effectuée à + 0,9 V avec une prise de 601 mg, soit $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole.

$$\log I_0 = 2,16 \quad I_0 = 144 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

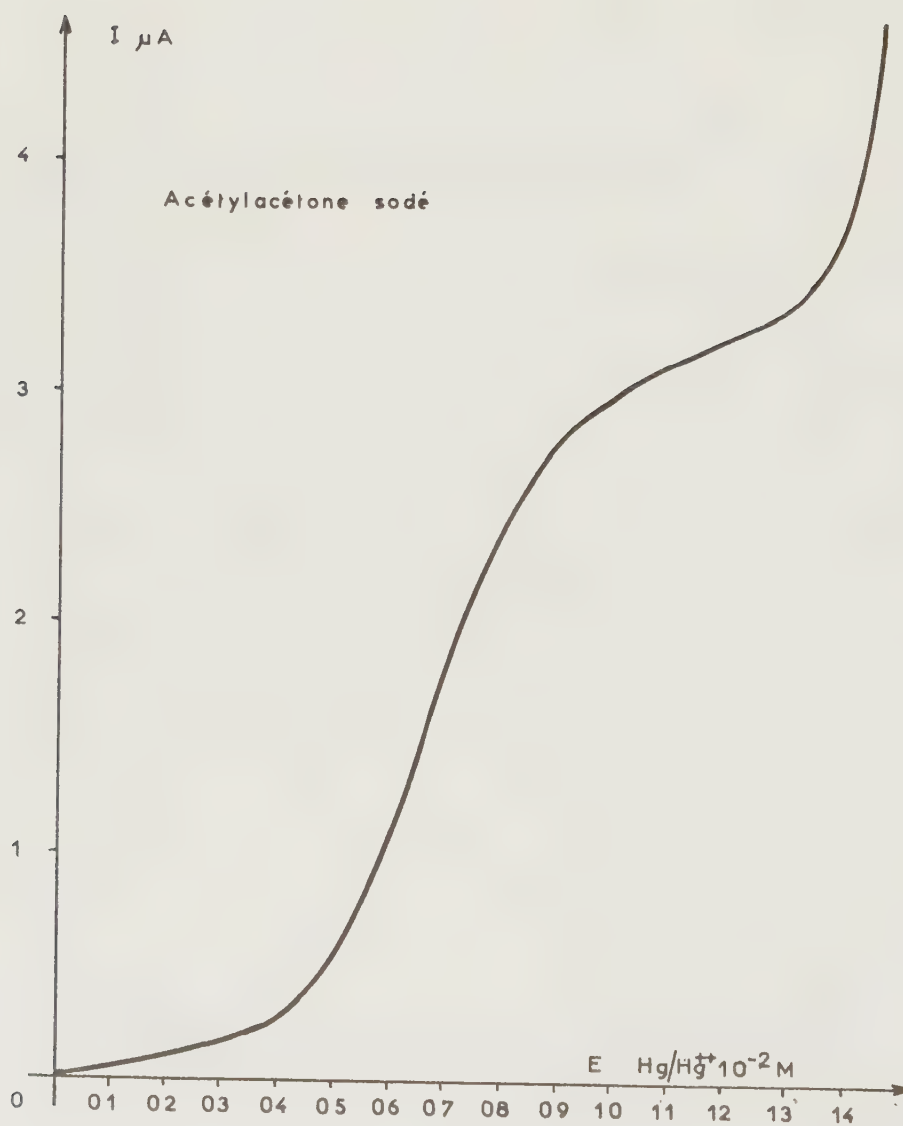
$$A = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ unité de log/seconde}$$

$$Q = 251 \text{ cb} = 2,41 \cdot 10^{-3} \text{ F.}$$



Acétylacétonate de sodium.

$$E_{1/2} = 0,7 \text{ V}$$



Produit d'oxydation du dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium.

Dans 100 ml de D.M.F., nous avons oxydé 10 g de dicarbéthoxy-4,4 butadiénolate de sodium par fractions successives de 1 g. L'intensité du courant dans la cellule est de 1 A et la différence de potentiel entre les électrodes de 20 V environ. Il faut 4080 coulombs pour effectuer une oxydation totale, soit 96 % de la quantité théorique.

- En prélevant des échantillons de la solution d'oxydation, nous dosons les doubles liaisons carbone-carbone par la méthode de SIGGIA (88) à l'aide d'une solution de bromure bromate. Il faut 0,5 Br par mole de produit, soit 0,25 double liaison par mole.

- Nous dosons les fonctions aldéhydes restantes par la méthode de BRYANT et SMITH (89) au chlorhydrate d'hydroxylamine, il n'y a pas de réaction.

- Avec une prise de quelques microlitres, nous effectuons un spectre de R.P.E. sur appareil Varian, nous obtenons un signal (voir annexe).

- Le produit d'oxydation est extrait au tétrachlorure de carbone, lavé huit fois à l'eau, pour éliminer le D.M.F., puis séché sur sulfate de sodium. Nous effectuons le spectre de R.M.N. (voir annexe), seules, les fonctions ester apparaissent

bien, sur le spectre, les autres protons ayant pratiquement disparu.

Le spectre infra-rouge possède deux pics à 2820 et 2740 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la fonction aldéhyde.

- Nous prélevons 10 ml de solution, soit 1 g de produit oxydé et nous préparons une dinitro-2, 4 phénylhydrazone. Nous obtenons 1,56 g de dinitro-2, 4 phénylhydrazone, soit $\frac{1,56}{1,67} \times 100 = 94\%$ de la quantité théorique calculée pour le radical libre ou son dimère.



Dinitro-2, 4 phénylhydrazone. $(\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_4)_n$.

F = 95-97°

alcool

Analyse :

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_4$	Calc. %	C 48,85	H 4,35	N 14,25
	Tr.	48,67	4,32	14,29

$\lambda_{\text{max.}} = 363\text{ m}\mu$

Masse moléculaire mesurée par cryométrie dans l'acide acétique : 720.



La dinitro-2, 4 phénylhydrazone est donc celle du produit d'oxydation couplé, mais un spectre de R. P. E. montre qu'il reste encore des radicaux libres.

Nous effectuons une chromatographie sur plaque d'alumine pour voir la pureté de cette dinitro-2, 4 phénylhydrazone. Avec la phase la moins polaire du système : toluène. 4 parties, acide acétique 3 parties, eau 1 partie (90).

Le front de solvant ayant migré de 104 mm, nous obtenons :

1° fraction	Rf = 0, 45
2° fraction	Rf = 0, 34
3° fraction	Rf = 0, 23
4° fraction	Rf = 0, 13

La fraction 2 est la plus importante et représente environ les 8/10 du produit de départ. Après plusieurs recristallisations, nous n'avons pas pu éliminer ces différentes fractions.

Produit d'oxydation du diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium.

Dans 100 ml de D. M. F., nous avons oxydé 10 g de diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium, un solide se dépose et peut être séparé par filtration.

- Un spectre de R. M. N. effectué sur le produit

d'oxydation en solution dans le tétrachlorure de carbone présente des raies fortement élargies : 1,5 p.p.m. pour les groupements méthyl.

- Le solide isolé donne un signal fin en R.P.E. (voir annexe).

- En solution dans le chloroforme, le signal existe toujours et son intensité décroît avec la dilution sans changer de largeur de raie $\Delta H = 7$ gauss.

- Le solide isolé est pratiquement insoluble dans tous les solvants, sauf l'alcool et le chloroforme. Nous n'avons pas pu le purifier par cristallisation car il se transforme en goudrons sans recristalliser.

Produit d'oxydation du dicarbéthoxy-4,4 pyrrolidino-1 butadiène-1,3.

Dans 100 ml de D.M.F., nous avons oxydé 4 g de dicarbéthoxy-4,4 pyrrolidino-1 butadiène-1,3.

- Un spectre de R.P.E. effectué sur quelques microlitres montre un signal très faible possédant une structure fine. La concentration en radicaux libres est trop faible pour déterminer avec certitude leur structure.

CONCLUSIONS

1°) Nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse du phénoxypropène et de ses homologues, en condensant les phénols sur les alcools α acétyléniques, puis en oxydant les alcools éthyléniques obtenus en aldéhydes.

2°) Le phénoxypropène peut être utilisé comme source stable d'aldéhyde malonique et conduire à de nombreux composés. En particulier, les tétraalcoxy-1,1,3,3 propanes sont aisément préparés. C'est une nouvelle méthode de synthèse de ces composés.

3°) Nous avons utilisé le phénoxypropène pour introduire le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ dans de nombreux composés:

Le phénoxypropène :

a) avec les organomagnésiums mixtes permet d'obtenir des aldéhydes α éthyléniques du type $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.

b) avec les amines secondaires donne des aminopropènes $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.

c) avec les composés à méthylène actif sodé conduit à des propènals instables dont il est facile d'isoler les diénolates qui sont susceptibles de nombreuses réactions.

Ces réactions semblent d'ailleurs tout à fait générales et sont des voies ouvertes vers la préparation des aldéhydes α éthyléniques β substitués.

4°) Nous avons déterminé la structure et la stabilité des produits de condensation du phénoxypropenal avec les composés à méthylène actif sodé. Les diénolates de sodium obtenus peuvent s'oxyder en solution dans le diméthylformamide avec formation de radicaux libres que nous avons mis en évidence par résonance paramagnétique électronique.

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

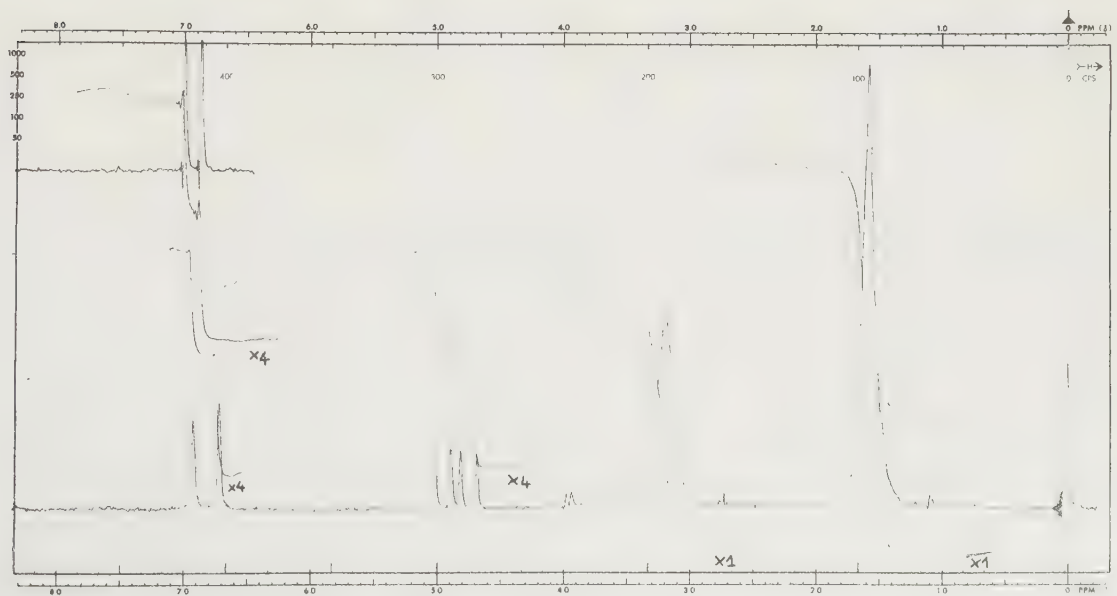
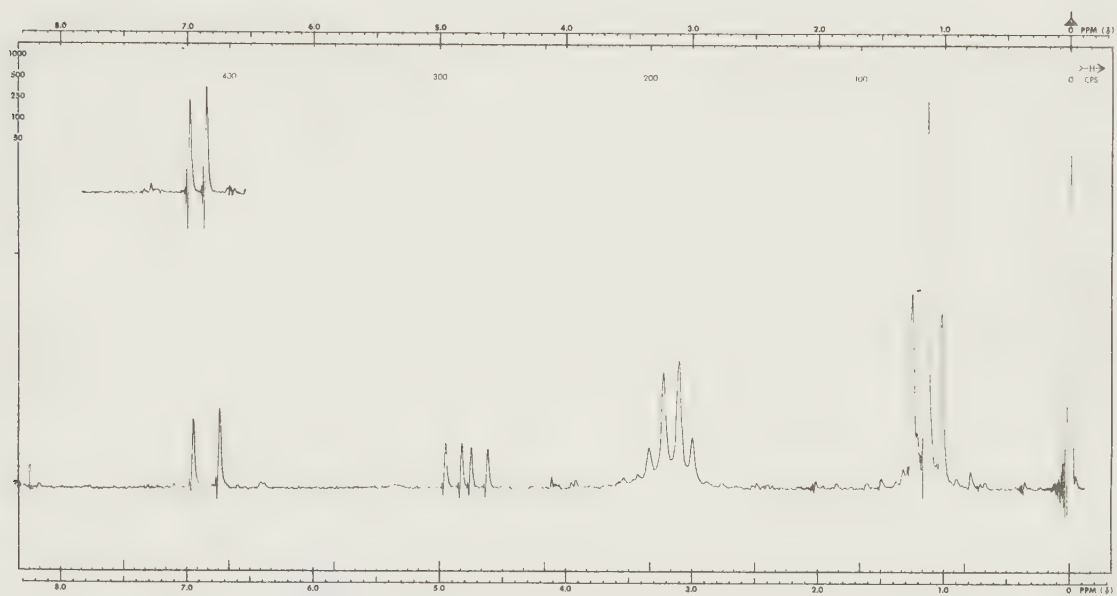
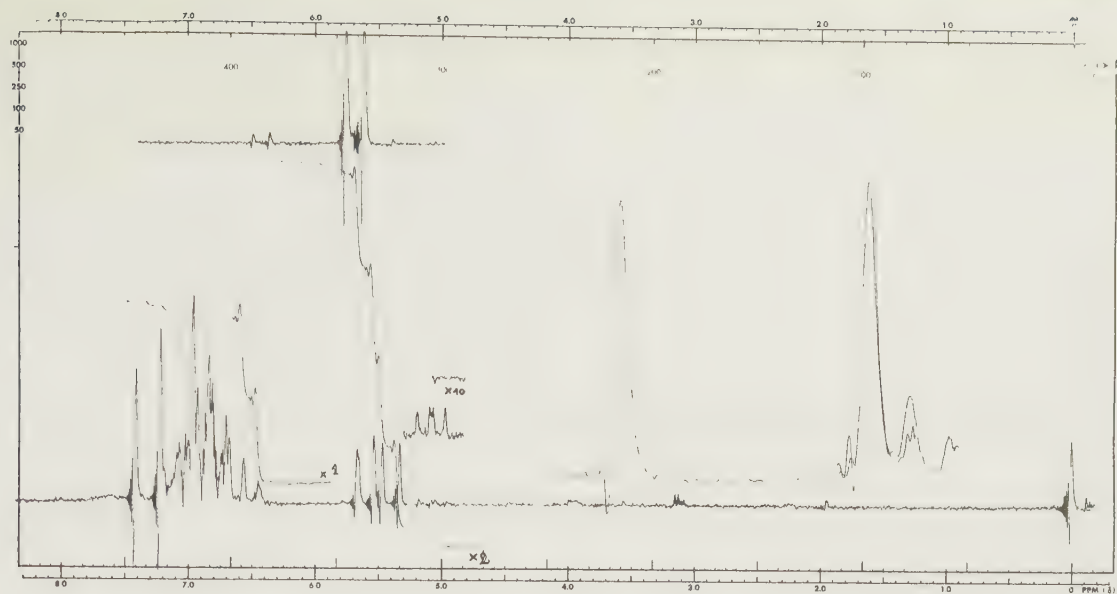
SPECTRES DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

SPECTRES R. M. N.

Spectre N° 1 - Phénoxy-3 propènal.

Spectre N° 2 - Diéthylamino-3 propènal.

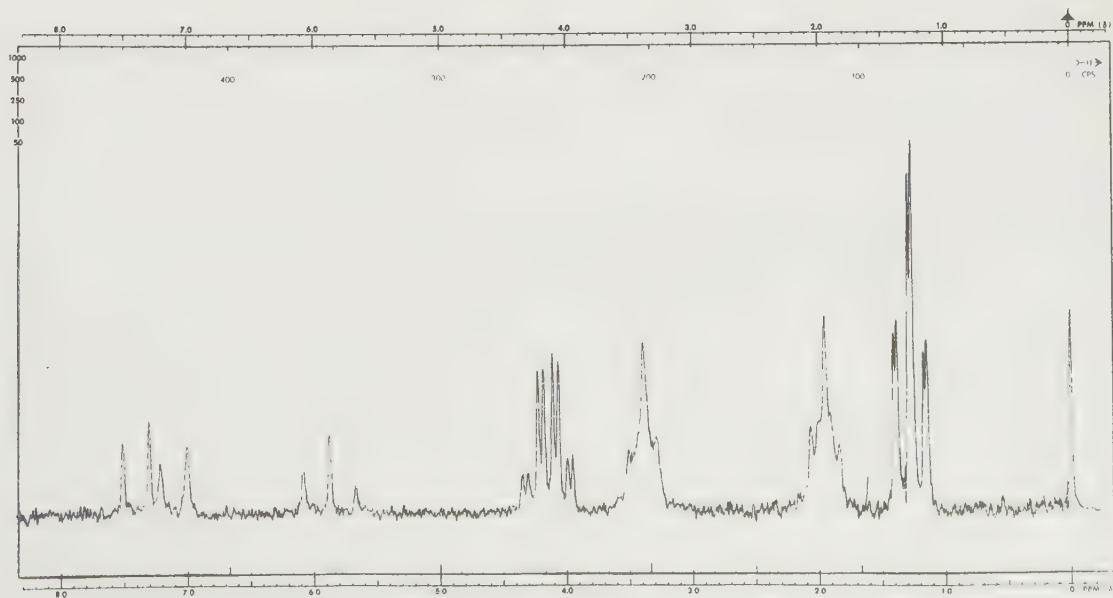
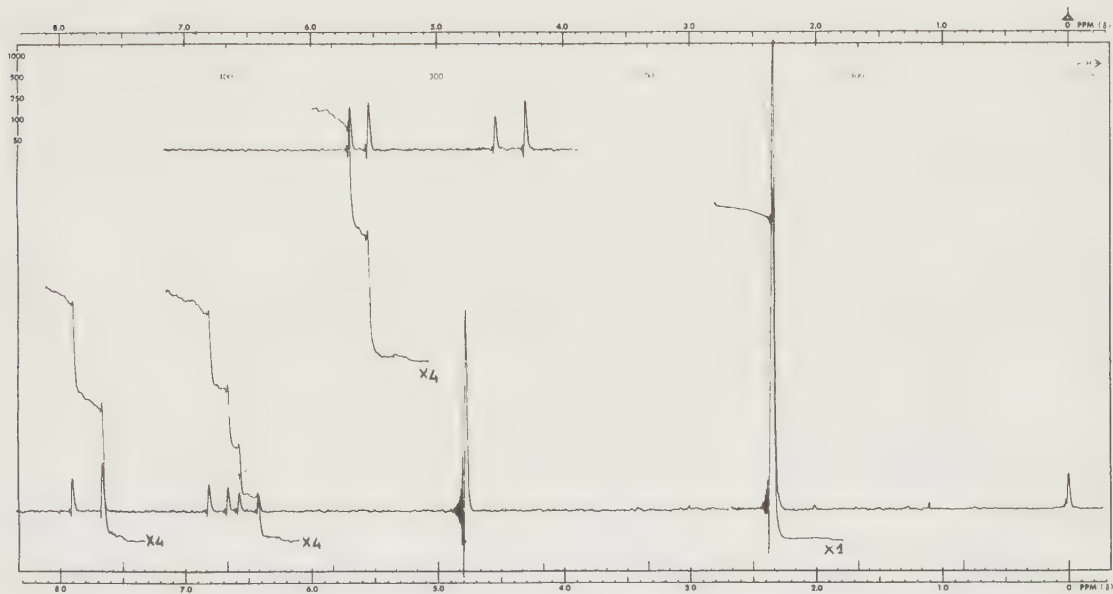
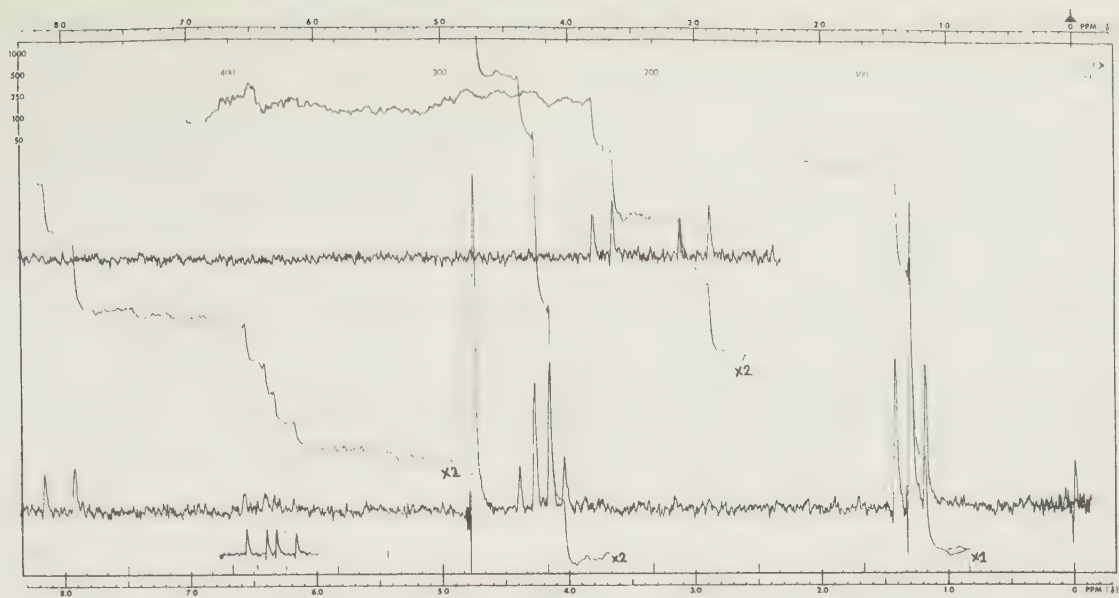
Spectre N° 3 - Pipéridino-3 propènal.



Spectre N° 4 - Dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium.

Spectre N° 5 - Diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium.

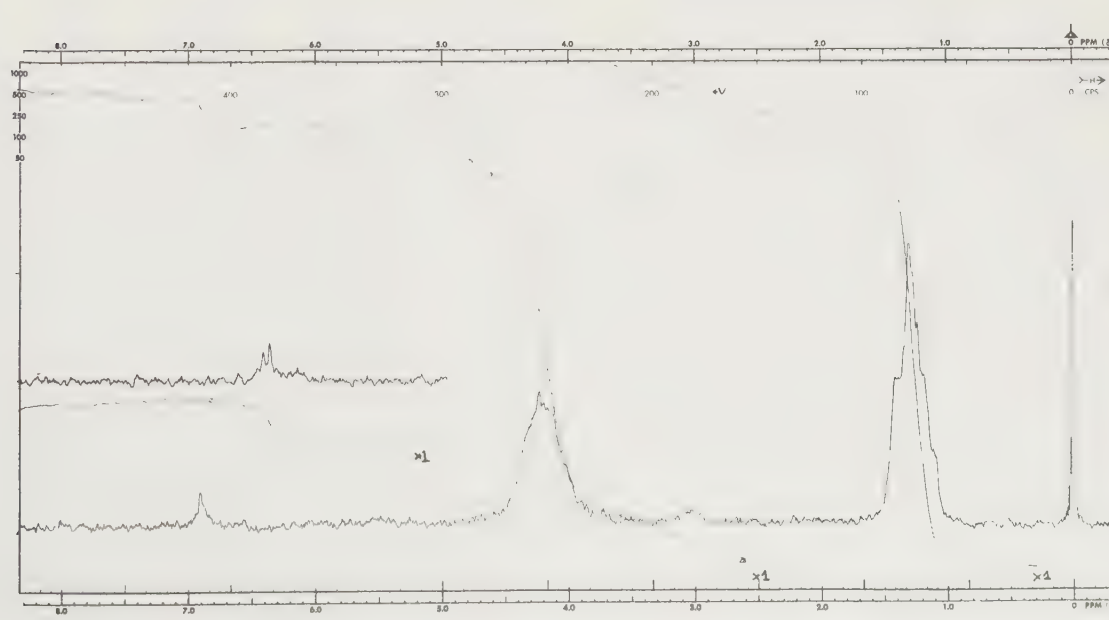
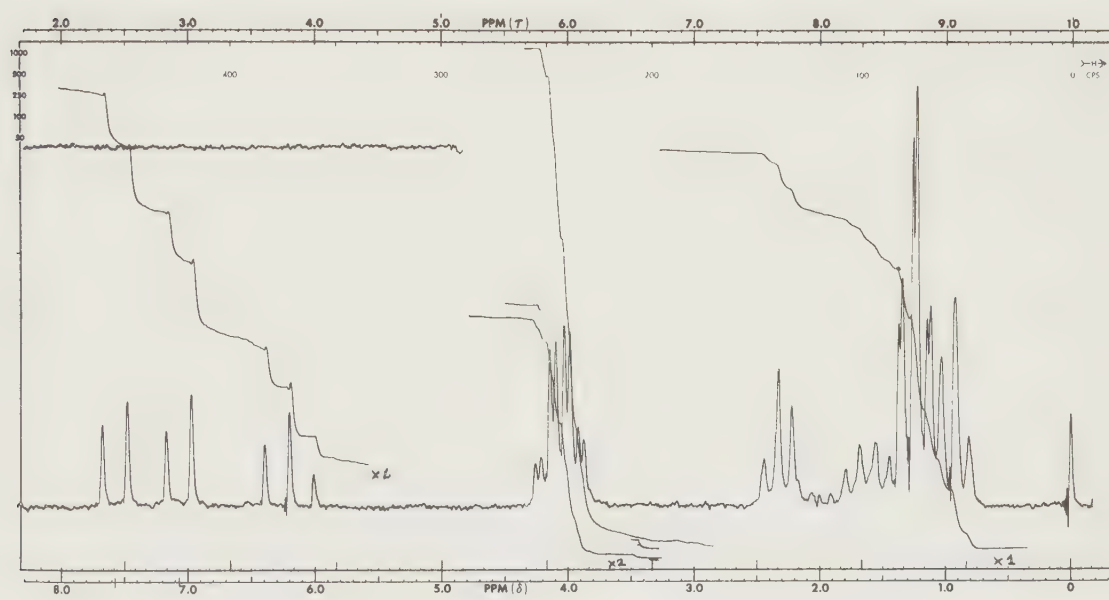
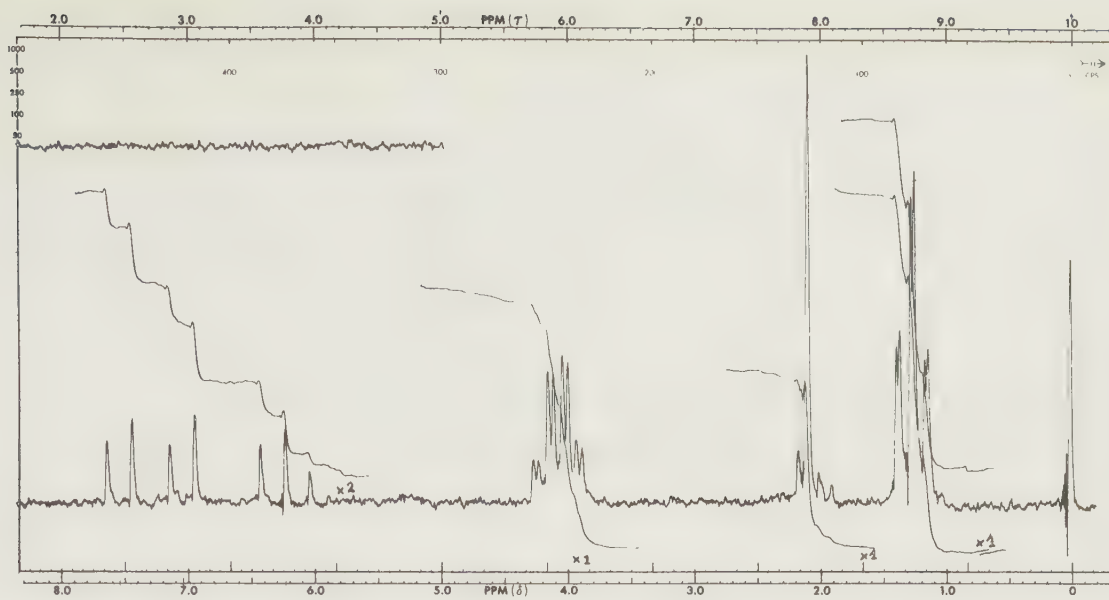
Spectre N° 6 - Dicarbéthoxy-4, 4 pyrrolidino-1 butadiène-1, 3.



Spectre N° 7 - Acétate de dicarbéthoxy-4, 4 butadiène-1, 3.

Spectre N° 8 - Butyrate de dicarbéthoxy-4, 4 butadiène-1, 3.

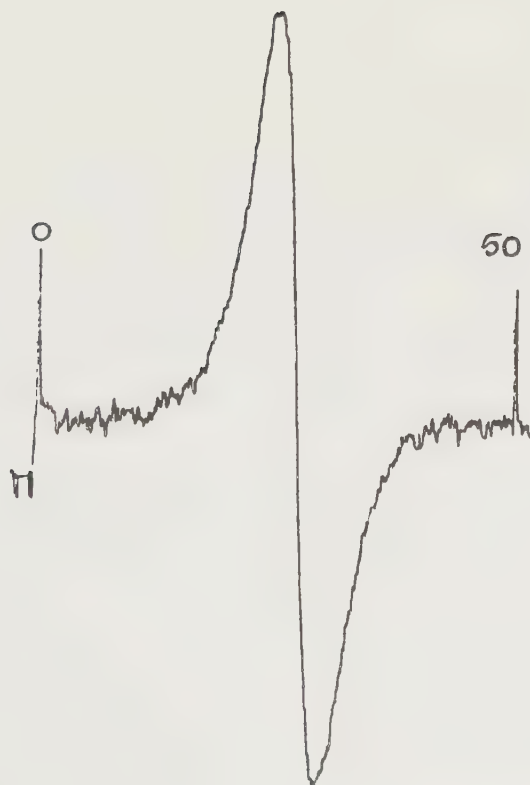
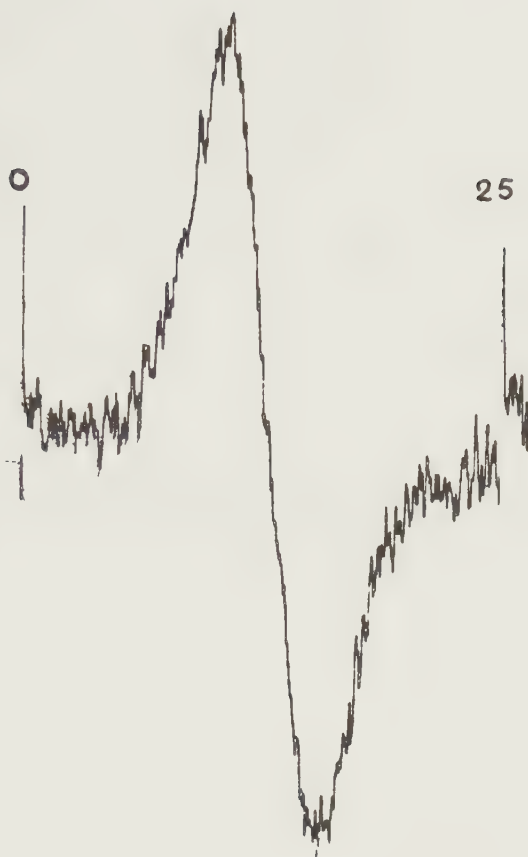
Spectre N° 9 - Dicarbéthoxy-4, 4 butadiène-1, 3
après oxydation électrochimique



SPECTRES R. P. E.

Spectre N° 1 - Dicarbéthoxy-4, 4 butadiénolate de sodium
après oxydation électrochimique.

Spectre N° 2 - Diacétyl-4, 4 butadiénolate de sodium
après oxydation électrochimique.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - H.H. WENZKE, J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem. Soc., 1924, 46, 177-81.
- 2 - S.A. QUINAS FLOOD, J.A. NIEUWLAND, J. amer. chem. Soc., 1928, 50, 2566-73.
- 3 - H. von EULER, E. ADLER, J. CEDWALL, Arkiv, Kémi. minéral. géol., 1942, 15 A, N° 19.
- 4 - W. MITCHELL, brevet U.S. 2,136, 217.
- 5 - V.L. VAÏSER, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 74, 57-59
Chem. abstr., 1950, 44, 4888.
- 6 - J. FURUKAWA, T. ANDO, M. YOKOYAMA, Bull. inst. chem. research Kyoto, 1953, 31, 220-2.
- 7 - E.I. DUPONT de NEMOURS, Chem. Abstr., 1943, 37, 481.
- 8 - C. MOUREU, C.R. Acad. Sci., 1903, 137, 259.
- 9 - C. MOUREU, I. LAZENNEC, Bull. Soc. chim., 1906, 35, p. 526.

- 10 - C. MOUREU, I. LAZENNEC, Bull.Soc.Chim., 1906, 35, p.531.
- 11 - C. MOUREU, I. LAZENNEC, Bull.Soc.Chim., 1906, 35, p.536.
- 12 - C. MOUREU, M. BRACHIN, C.R.Acad.Sci., 1904, 139, 208.
- 13 - K. BOWDEN, E.A. BRAUDE, E.R.H. JONES, J.chem.Soc. 1946, 945.
- 14 - A.W. JOHNSON, R.M. MELHUISE, J.chem.Soc., 1947, 346-50.
- 15 - H. SPÄNIG, A. WECKMANN, brevet allemand, 948,872, Sept. 1956.
- 16 - H. SPÄNIG, A. WECKMANN, brevet allemand, 1,116,208, février 1960.
- 17 - I.N. NAZAROV, A.I. KAKHNIASHVILI, Zh.obshch.Khim. 1952, 22, 442-9, Chem. Abstr., 1953, 47, 5369.
- 18 - H.B.HENBEST, E.R.H. JONES, I.M.S. WALLS, J.chem. Soc., 1950, 3646-50.
- 19 - J. ATTENBUROW et coll., J.chem.Soc., 1952, 1094.
- 20 - H.H. SISTER, W.C.L. MING, E. METER, F.R. HURLEY, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 427.
- 21 - H.H. SISTER, W.C.L. MING, E. METER, F.R. HURLEY, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 446.
- 22 - M. GOILAV, Thèse Munich, 1952.
- 23 - C.F.H. ALLEN, C.O. EDENS, Organic synthèses 1945, 25, 92-4.
- 24 - W.E. TRUCE, R. KASSINGER, J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 1916.
- 25 - L.C. LEITCH, H.J. BERNSTEIN, Can.J.Research, 1950, 28 B, 35-6.
- 26 - H.E. HUNTRESS, Organic Chlorine Compounds, 1948, p.613.
- 27 - P. LASZLO, P. von RAGUE-SCHLEYER, Bull.Soc.Chim. 1964, p.87.
- 28 - C.N. BANWELL, N. SHEPPARD, Discuss. Faraday Soc. 1962, 34, 115.

- 29 - J.R. CAVAWAUGH, B.P. BAILEY, J.chem.Phys., 1961, 34, 1099.
- 30 - S.G. POWELL, J.amer.chem.Soc., 1925, 47 2708.
- 31 - C. VEYGAND, Ber., 1925, 58, 1473.
- 32 - S. RUHEMANN, E.R.WATSON, J.chem.Soc., 1904, 85, 464.
- 33 - K. von AUWERS, H. STUHLMANN, Ber, 1926, 59, 1052.
- 34 - H. KREISS, Chem. Ztg., 1902, 26, 897.
- 35 - K. ROBERT, Zeit.Anal.chem., 1907, 46, 711.
- 36 - S. PATTON, M. KEENEY, G.W. KURT, J.amer.oil chem. Soc., 1951, 28, 391.
- 37 - P. FLEURY, J. COURTOIS, W.C. HAMMAN, L. LE DIZET Bull.Soc.chim., 1955, p.1290-93.
- 38 - R. HÜTTEL, Ber, 1941, 74, 1827.
- 39 - T. THURKAUF, Thèse Bâle, 1952.
- 40 - A. WEICKMANN, brevet allemand, 1,116,206, février 1960
- 41 - M.E. HULTQUIST, Brevet U.S. 2,459,076.
- 42 - MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, Brevet japonais, 4,510, 1956.
- 43 - MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, Brevet U.S. 2,823,222.
- 44 - MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, Brevet japonais, 159, 1958.
- 45 - MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES, Brevet japonais, 5,327, 1955.
- 46 - T.V. PROTOPOVA, A.P. SKOLDINOV, Zh.obshch.Khim., 1957, 27, 57.
- 47 - F.G. YOUNG, Brevet U.S. 2,556,312.
- 48 - L.A. YANOVSKAYA, V.F. KUCHEROV, Izvest.Akad.Nauk., S.S.S.R., 1960, 2184.

- 49 - J. MATHIEU, A. ALLAIS, Cahiers de synthèses organiques. vol.II, 1ère édition, Masson Paris, 1958, p.113.
- 50 - P.H. GRISWOLD, B.H. ARMBRECHT, D.I. BLUMENTHAL, R. PKAPINGER, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 2030.
- 51 - N.N. SAHA, P.N. BAGCHI, P.C. DUTTA, J.amer.chem. Soc., 1955, 77, 3408.
- 52 - R. GREWE, E. NOLTE, R.H. ROTZOLL, Ber, 1956, 89, 600.
- 53 - J. FICINI, H. NORMANT, Bull.Soc.chim.1964, p.1294-98.
- 54 - C. JUTZ, Ber, 1958, 91, 1867.
- 55 - P. WALDEN, Z.phys.Chem. 59, 401.
- 56 - G. YOUNG, E. WITHAM, J.chem.Soc., 1900. 77, 230.
- 57 - H. NORMANT, C. CRISAN, Bull.Soc.chim., 1959, p.461.
- 58 - C. PREVOST, H. ROBERT, Bull.Soc.chim., 1944, p.225.
- 59 - C. JUTZ, brevet allemand, 1,114,798, oct. 1961.
- 60 - S.M. Mc.ELVAIN, L. MORRIS, J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2657.
- 61 - T. TAKESHIMA, J.Sci.research, inst.Tokyo, 1954, 48, 103. Chem.Abstr., 1955, 49, 8178.
- 62 - M. SCHOLTZ, A. WIEDEMANN, Ber, 1903, 36, 851.
- 63 - F. WILLE, L. SAFFER, W. WEISSKOPF, Ann.Chem.1950, 538, 34-46.
- 64 - H.S. GUTOWSKY, C.H. HOLM, J.chem.Phys., 1956, 25, 12, 23-34.
- 65 - D.T. WARNER, O.A. MOE, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 3472.
- 66 - C.S. MARVEL, E.R. BIRKHIMER, J.amer.chem.Soc., 1929, 51, 261.
- 67 - F. FICHTER, A. BEISSWENGER, Ber., 1903, 36, 1200.
- 68 - S.I. SHARMOVA, T.V. PROTOPOVA, A.P. SKOLDINOV, Zh.obshch.Khim., 1964, 34 (10), 3511
Chem. Abstr., 1965, 62, 3931.

- 69 - J.L. JOHNSON, M.E. HERR, J.C. BABCOCK, A.E. FONKEN, J.E. STAFFORD, F.W. HEYL, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 430.
- 70 - J. SZMUSKOVICZ, Advances in organic chemistry, Interscience publishers, New York 1963, tome 4, p.11.
- 71 - M. TEZE, R. SCHAAL, Bull. Soc. chim., 1962, p.1372.
- 72 - G. CHARLOT, B. TREMILLON, Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, 1ère édition, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p.354.
- 73 - M. FIELDS, E.R. BLOUT, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 930.
- 74 - H. ADKINS, F.W. COX, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 1151.
- 75 - R.W. MOSHIER, Ind. Engng. Chem., 1943, 15, 107.
- 76 - M.L. GERBER, A.A. DOBRINSKAYA, M.B. NEUMAN, Trudy, Vsesoyuz Konferents anal. Khim. 1943, 2, 585. Chem. Abstr., 1945, 39, 3760.
- 77 - M.B. NEIMAN, M.I. GERBER, Zh. anal. Khim., 1947, 2, 135.
- 78 - R. PASTERNAK, Helv. chim. Acta, 1948, 31, 753.
- 79 - I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE, Polarography, Interscience publishers, New York, tome 2, p.664-668.
- 80 - G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON, Les réactions électrochimiques, Masson, Paris, 1959.
- 81 - J.K. GORMAN, Thèse Univ. Mich. 58-7254, Dissert. Abstr., 1959, 19, 1930.
- 82 - G. DEMANGE-GUERIN, J. BADOZ-LAMBLING, Bull. Soc. chim., 1964, p.3277.
- 83 - M. BREANT, NGUYEN VAN KIET, Bull. Soc. chim., 1965, p.3638.
- 84 - L. MICHAELIS, S. GRANICK, M.P. SCHUBERT, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 351.
- 85 - J.P. BILLON, G. CAUQUIS, J. COMBRISSE, J. Chim. phys. 1964, 61, 374-381.

- 86 - R.C. LORD, R.S. McDONALD, F.A. MILLER, J.Opt.Soc. Am., 1955, 45, 441; 1957, 47, 689.
- 87 - J.P. BILLON, J.Electroanal.chem., 1960, 1, 486 501.
- 88 - S. SIGGIA, Quantitative organic analysis via functional groups, 2ème édition, John Wiley & Sons, London, 1958, p.69.
- 89 - W.M.D. BRYANT, D.M. SMITH, J.amer.chem.Soc., 1935, 57, 5761.
- 90 - I.E. BUSH, T.D.R. HOCRADAY, J.Chromatography, 1962, 8, 443-441.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
PREPARATION DU PHENOXYPROPENAL ET DE SES HOMOLOGUES.	3
<u>CHAPITRE I -</u>	
Partie théorique et bibliographique	5
<u>CHAPITRE II -</u>	
Partie expérimentale	15
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
PROPRIETES DU PHENOXYPROPENAL	31
<u>CHAPITRE I -</u>	
Hydrolyse	33
<u>CHAPITRE II -</u>	
Réaction avec les alcools.	39

CHAPITRE III -

Réaction avec les organomagnésiens 47

CHAPITRE IV -

Réaction avec les amines. 57

CHAPITRE V -

Condensation avec les composés à
méthylène actif 67

CHAPITRE VI -

Etude de quelques propriétés chimiques des
diénolates de sodium et des aldéhydes
correspondants 83

TROISIEME PARTIE.

ETUDE PHYSICO - CHIMIQUE

DES DIENOLATES ET DIENAMINES. 99

CHAPITRE I -

Mesure des constantes de dissociation des
diénolates alcalins. 101

CHAPITRE II -

Polarographie 109

CHAPITRE III -

Oxydation électrochimique des diénolates
et des diénamines 117

CONCLUSIONS 155

SPECTRES R. M. N.	158
SPECTRES R. P. E.	164
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	167

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

LES IONS CARBONIUMS STABLES

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

Ch. EYRAUD

R. GELIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Jean BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 30 mars 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

